



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 133 702** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **B 65 D 65/40, 85/76, B 32 B**
27/08, B 29 C 47/06

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 95105795/13, 08.04.1994
(30) Приоритет: 09.04.1993 US 08/044,669
03.02.1994 US 08/191,886
(46) Дата публикации: 27.07.1999
(56) Ссылки: EP 0334291 A, 27.09.89. EP 0457598
A, 21.11.91. EP 0236099 A, 09.09.87. US
4265949 A, 05.05.81. SU 1274616 A, 30.11.86.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 06.01.95
(86) Заявка РСТ:
US 94/04052 (08.04.94)
(87) Публикация РСТ:
WO 94/23946 (27.10.94)
(98) Адрес для переписки:
103735, Москва, ул.Ильинка 5/2, Союзпатент,
патентному поверенному начальнику отдела
механики Томской Е.В.

(71) Заявитель:
Вискейз Корпорейшн (US)
(72) Изобретатель: Дэвид Николас Эдвардс (GB),
Стефен Джеймс Висик (US)
(73) Патентообладатель:
Вискейз Корпорейшн (US)

(54) **МНОГОСЛОЙНАЯ ПЛЕНКА ДЛЯ УПАКОВКИ СЫРА, УПАКОВКА И СПОСОБ ЕЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ**

(57) Реферат:
Многослойная пленка, двухосно
ориентированная и содержащая тонкий
срединный слой из смеси сополимеров
нейлона, в частности сополимера нейлона
6/66, и сополимера этилена и винилацетата
(EVOH). Толщина срединного слоя составляет
менее 2,54 мкм. Пленка пригодна для

упаковки пищевых продуктов, в особенности
"дышащих", таких как сыр, которые выделяют
при хранении CO₂. Пленка обладает высокой
проницаемостью для углекислого газа и
низкой проницаемостью для кислорода.
Описаны также упаковка из этой пленки, а
также способ ее изготовления. 3 с. и 38 з.п.
ф-лы, 8 табл.

RU 2 133 702 C1

RU 2 133 702 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 133 702** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁵ **B 65 D 65/40, 85/76, B 32 B**
27/08, B 29 C 47/06

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 95105795/13, 08.04.1994

(30) Priority: 09.04.1993 US 08/044,669
03.02.1994 US 08/191,886

(46) Date of publication: 27.07.1999

(85) Commencement of national phase: 06.01.95

(86) PCT application:
US 94/04052 (08.04.94)

(87) PCT publication:
WO 94/23946 (27.10.94)

(98) Mail address:
103735, Moskva, ul. Il'inka 5/2, Sojuzpatent,
patentnomu poverennomu nachal'niku otdela
mekhaniki Tomskoj E.V.

(71) Applicant:
Viskejs Korporejshn (US)

(72) Inventor: Dehvid Nikolas Ehdvards (GB),
Stefen Dzhejms Visik (US)

(73) Proprietor:
Viskejs Korporejshn (US)

(54) **CHEESE PACKING MULTILAYER, FILM, PACKING AND METHOD OF ITS MAKING**

(57) Abstract:

FIELD: food industry; packing. SUBSTANCE:
multilayer film is biaxially orientated and
contains thin middle layer made of mixture
of nylon copolymers, in particular,
copolymer of nylon 6/66, and copolymer of
ethylene and vinyl acetate (EVOH). Thickness
of middle layer is not less than 2.54 μm . Film
is good for packing food products,

especially "breathing" ones, such as cheese
which gives off CO_2 at storing. Film
features high permeability for carbon
dioxide and low permeability for oxygen.
Invention contains description of packing
made from this film and method of its
manufacture. EFFECT: enhanced storage of
food products. 41 cl, 8 tbl, 28 ex

RU 2 133 702 C1

RU 2 133 702 C1

Настоящее изобретение относится к области упаковки пищевых продуктов, выделяющих газ, большей частью к продуктам, "выдыхающим" CO₂, в частности сырам, таким, например, как эменталь, гоуда и эдам.

В настоящее время выпускают много сотен различных сортов сыра. Искусство изготовления сыров очень старо и свидетельства о нем встречаются еще в 2300 г. до н.э. Сыр является культивируемым молочным продуктом, т.е. обычно в молоко добавляют заквасочную культуру бактерий, вырабатывающих молочную кислоту, а также фермент под названием "реннин". Реннин обычно получают из сычуга желудка телят или ягнят, однако он может быть извлечен из других животных или растительных источников. Вырабатываемая бактериями кислота изменяет реакцию молока на кислую, что вызывает коагуляцию молочного протеина под названием "казеин" с образованием сырной массы. Реннин является ферментом, облегчающим образование сырной массы. Обычно кислота, вырабатываемая бактериями, и реннин используются совместно для образования сырной массы и сыворотки. Комки сырной массы удерживают жиры и сыворотку в сетке протеина. В сыроделии это образование сырной массы обычно сопровождается сливом сыворотки и концентрацией сырной массы. Для дополнительного удаления сыворотки сырная масса может быть нарезана, спрессована, приготовлена и/или посолена для получения того, что называют "зеленым" или незрелым сыром. В данном случае "зеленый" означает молодость или недостаточное старение сыра в момент изготовления. Зеленый сыр может затем быть подвергнут старению или созреванию в течение периода от нескольких дней до четырех и более лет, в зависимости от разновидности сыра. Это созревание может продолжаться даже после упаковывания, но обычно замедляется выдерживанием сыра при более низких температурах в холодильниках.

Приведенное выше описание относится к общеизвестным процессам приготовления натуральных сыров. Известны также "плавленные" сыры, которые являются измельченными натуральными сырами, обычно представляющими собой смесь незрелых и зрелых сыров с другими ингредиентами, такими как добавленное молоко и стабилизаторы, подвергнутую пастеризации и упакованную в нагретом состоянии.

При формировании натуральных сыров перед созреванием или в процессе его к ним могут быть добавлены некоторые плесени или бактерии, позволяющие получить определенные разновидности сыров с различными характеристиками, такими как вкус, запах, текстура и внешний вид.

Так, например, голубые сыры готовят, вводя в сердцевину сыра сине-зеленую плесень, *Penicillium roquefort*. Существуют также поверхностно созревающие сыры, такие как брие и камамбер, имеющие наружное покрытие из белой плесени *Penicillium camambert*. Созреванию таких сыров как брик и лимбургер способствуют бактерии, покрывающие поверхность сыра. Первоначальная

заквасочная культура бактерий также может способствовать получению определенных характеристик в процессе созревания. Бактерии, добавленные к заквасочной культуре, используются для созревания при производстве твердых и полутвердых сыров, таких как пармезан, чеддер и гоуда. Сыры швейцарского типа также созревают с использованием первоначальной заквасочной культуры, однако обычно для получения "глазков" в сыре добавляют дополнительные бактерии, такие как *Propionbacter shermanii*. В эментале или сырах швейцарского типа эти "глазки" образуются как газовые карманы двуокиси углерода (CO₂), выделяемой в больших количествах бактериями, питающимися молочной кислотой (которая вырабатывается другими бактериями заквасочной культуры). При определении сорта швейцарского сыра сортировщик (который может иметь лицензию некоторых государственных органов) учитывает количество, размеры и распределение глазков, а также внешний вид сыра, включая однородность по твердости, вкус и запах, форму, отсутствие плесени, цвет, размеры и соленость.

После созревания, или после формовки и прессования (в случае разновидностей сыров, созревающих под воздействием заквасочных культур) на сыры наносят покрытие или упаковку, чтобы не допустить физического повреждения, высыхания или порчи (например, поражения клещом или развития нежелательных плесеней или бактериальных культур). Для контакта с сырами используются многочисленные упаковочные материалы и предохранительные покрытия, которые включают жиры, ткань, воск, металлическую фольгу и пластмассовые пленки и листы. Воски и смолы в течение многих лет находили особенно широкое применение для покрытия сухих, твердых и полутвердых сыров, таких как чеддер, чешир, гоуда, эдам и данбо, путем погружения сыра в расплавленный воск. Сыр упаковывают также в полимерную пленку при условиях, допускающих созревание сыра в упаковке.

При описании упаковки в пластиковую пленку применяются различные акронимы полимеров, которые перечислены ниже. Кроме того, при упоминании смесей полимеров будет использоваться двоеточие (:) для указания на то, что компоненты слева и справа смешаны. При упоминании структуры пленки будет использоваться косая черта "/" для указания на то, что компоненты слева и справа от черты находятся в различных слоях и таким же образом может быть показано относительное положение компонентов в слоях за счет использования косой черты для указания границ слоев пленки. К обычно применяемым здесь акронимам относятся следующие.

PE - полиэтилен (полимер-гомолог этилена и/или сополимер структурной единицы этилена с одним или несколькими альфа-олефинами).

EVA - сополимер этилена с винилацетатом.

PVDC - поливинилдихлорид (также включает сополимеры винилдихлорида, в особенности с винилхлоридом).

EVON - омыленный или гидролизированный сополимер этилена и винилацетата.

ЕАА - сополимер этилена с акриловой кислотой.

В различных патентах описаны различные виды упаковок сыра, упаковочных пленок и прессов для упаковки.

В патенте США N 1925443 описаны гибкие оберточные материалы и процесс упаковки незрелого сыра, при котором сыр дозревает в упаковке. В этом патенте утверждается, что "упаковка должна быть влагостойким и влагонепроницаемым материалом, и она должна быть запечатана таким образом, чтобы исключить попадание воздуха, однако в то же самое время она должна пропускать избыточный углекислый газ, выделяющийся в процессе ферментации". Предпочтительные оберточные материалы включают "целлюлозную вискозу" или "ацетат целлюлозы", которые могут быть затем покрыты парафином. Недостатком этих пленок является сложность, трудоемкость и дороговизна их производства. Кроме того, трудно регулировать проницаемость для углекислого газа при использовании пленки с различными сырами.

В патенте США N 2494836 описан способ приготовления сыра эмменталь (швейцарского), включающий нанесение покрытия из растяжимого, гибкого, влагонепроницаемого герметизирующего материала на поверхность незрелого сыра, чтобы герметически закрыть поверхность до образования глазков, сопровождающегося созреванием под контролируемым давлением в расширяемой форме. В качестве подходящих герметизирующих материалов указаны воск, или обертка из эластичного и гибкого материала, такого как целлофан, внутренняя поверхность которого покрыта гибким и эластичным воском. Описанные здесь упаковочные материалы имеют те же недостатки, что и перечисленные выше в отношении материалов, описанных в патенте США N 1925443.

В патенте США N 2871126 описан способ приготовления сыра типа эмменталь, который известен так же, как швейцарский сыр. В этом патенте упоминается использование для обертки сыра после операции засаливания для вызревания в формах в качестве влагонепроницаемого, влагостойкого материала термопластической пленки. Недостаток такой пленки заключается в том, что влагостойкая обертка не обладает регулируемой проницаемостью по углекислому газу.

В патенте США N 2813028 описаны процессы производства сыра чеддер. В одном из процессов зеленую сырную массу выдавливают в предварительно отформованную обертку, которая может быть изготовлена из пленок на основе целлюлозы, таких как целлофан, пленок на основе хлорида каучука или пленок на основе поливинилдихлорида, таких как саран. Желательно, чтобы пленки имели следующие характеристики:

(1) практическую влагонепроницаемость, т. е. относительно низкую способность для пропуска паров влаги, чтобы не допустить высыхания;

(2) небольшую проницаемость для углекислого газа, чтобы допустить нормальное вызревание;

(3) прилипаемость к сыру для

предупреждения развития плесени;

(4) некоторую растяжимость для улучшения сцепления между оберткой и сыром за счет избыточного заполнения;

(5) прозрачность или полупрозрачность для улучшения внешнего вида.

Недостатком описанных пленок является неудобство регулирования проницаемости для углекислого газа путем некоторого раскрытия концов упаковки. Это ведет к удалению в этих отверстиях физического барьера, препятствующего проникновению влаги и кислорода, подвергая таким образом сыр отрицательному воздействию избыточного кислорода, потере влаги и воздействию окружающей среды.

В заявке на патент Канады N 2053707 описаны слоистые пленки для упаковки мягких сыров, таких как камамбер и брие. Указывается, что известные материалы для упаковки такого мягкого сыра включают полиэтилены с этиленвинилацетатными сополимерами и без них, полипропилены, слоистые материалы нейлон/полиэтилен и полиэфир/полиэтилен. Степень проницаемости для кислорода и углекислого газа имеет, как указано "первостепенное значение в упаковке многих мягких сыров, а также других пищевых продуктов, для которых требуется упаковочный материал с высокой газопроницаемостью, таких как многие фрукты и овощи". (См. стр. 1). Описанная в этой канадской заявке пленка включает первый пленочный компонент (перфорированный), который соединен с газопроницаемым слоем, включающем по меньшей мере один слой, состоящий из сополимеров бутадиенстирола. Указано, что относительная газо- и влагонепроницаемость определяется размерами и количеством отверстий в первом слое, а также толщиной и проницаемостью второго слоя.

В примерах проницаемость пленки (в примере 3) определена следующим образом:

"Проницаемость для водяных паров составляет в среднем около 2,73 г/100 кв.дюйм (42 г/кв.м) в течение 24 час при температуре 100°F (38°C) и относительной влажности 100%. Проницаемость для кислорода составляет в среднем приблизительно 4858,9 куб.см/кв.м при атмосферном давлении в течение 24 час при температуре 73°F (23°C). Проницаемость для углекислого газа составляет в среднем около 30204,0 куб.см/кв.м при атмосферном давлении в течение 24 час при температуре 73°F (23°C)."

Эти пленки обладают очень высокой проницаемостью по кислороду и углекислому газу, и такая чрезвычайно высокая проницаемость для кислорода, которая возможно подходит для сыров, созревающих с плесенью, нежелательна для твердых и полутвердых сыров, таких как эмменталь, гоуда, эдам и тому подобное из-за облегчения нежелательного развития плесени.

В другой заявке на патент Канады N 2050837 описаны полимерные смеси поливинилдихлорида и полиэтилоксазолина, которые предназначены для получения однослойных и многослойных пленок с повышенной влагонепроницаемостью и с практически неизменной проницаемостью для кислорода и углекислого газа. Это задуманное сочетание свойств "показывает

возможность применения для упаковки, например, в медицине, а также для формовки и созревания не выделяющих газы сыров, таких как пармезан" (стр. 3, последний параграф). В таблице указаны показатели проницаемости для влаги, кислорода и углекислого газа. Эти пленки изготовлены из хлорированных полимеров, которые становится все труднее ликвидировать или утилизировать, что дополнительно рассматривается ниже.

В европейском патенте N 457598 описана многослойная пленка на основе полиамида, предназначенная для упаковки сыра. Эта полиамидная пленка описана как имеющая "проницаемость для кислорода не более 500 куб.см/кв.м в течение 24 часов при атмосферном давлении и проницаемость для углекислого газа по меньшей мере 750 куб.см/кв.м в течение 24 часов при атмосферном давлении". В примере 5 целенаправленно описана двухосно ориентированная пленка толщиной 1 миль (25,4 мкм), состоящая из срединного слоя, выполненного из смеси приблизительно 70% EtOH и 30% полиамида, в сочетании с наружными слоями на основе полипропилена или сополимера пропилен, причем отчетная усадка этой пленки при 220°F (104°C) составляет 24% в обоих направлениях. Толщина среднего слоя составляет приблизительно 14% от толщины пленки и должна быть равна 0,14 миль (3,6 мкм). В примере 8 предусмотрены наружные слои, состоящие из 90% линейного полиэтилена средней плотности, смешанного с 10% маточной смеси на основе EVA, и срединный слой, представляющий собой смесь 70% нейлона и 30% EVON, причем на долю срединного слоя приходится 25% суммарной толщины пленки. Недостатком является то, что показатели усадки этой пленки были определены при высоких температурах и наиболее низкой температурой, при которой осуществлялись измерения, были, как показано в таблице на стр. 8, 104°C, и поэтому можно ожидать, что показатели усадки при температуре 90°C и ниже будут значительно меньше. Результатом является то, что пленки обладают высокой усадкой только при нежелательно высоких температурах.

Применение различных однослойных и многослойных термопластических пленок для упаковки сыров достигло промышленных масштабов. Обычными являются трех-пятислойные пленки. Типичные структуры включают: EVA/PVDC/EVA, EVA/EVA/PVDC/EVA, Иonomer/EVA/PVDC/EVA, и их варианты, в которых полимеры на основе этилена смешиваются с одним или несколькими слоями EVA. Одни пленки для упаковки сыра дают усадку при температуре 90°C, другие - нет. Некоторые из безусадочных пленок включают кислородный барьер, состоящий из одного или нескольких слоев нейлона или EVON или смеси EVON с нейлоном. Такие известные безусадочные пленки включают структуры типа EVA: PE/Нейлон, EVA: PE/Нейлон/EVON/Нейлон/EVA: PE, EVA: PE/PVCC/Нейлон, EVA:PE/EVON/Нейлон, и EVA: PE/Нейлон/EVA. Известные безусадочные пленки, содержащие EVON, обычно имеют относительно толстый

содержащий EVON слой, толщина которого обычно превышает 0,5 моль (12,7 мкм).

Те из числа указанных безусадочных пленок, которые содержат EVON, имеют типичную кислородную проницаемость менее 10 куб.см/кв.м при 1 атм, относительной влажности 0% и температуре 23°C и считаются высокобарьерными пленками. Применяемые здесь термины "барьер" или "барьерный слой" означают слой или многослойную пленку, служащую физическим барьером для молекул газообразного кислорода. Физически материал барьерного слоя снизит кислородную проницаемость пленки (применяемой в форме пакета) до менее чем 70 см³/м² в течение 24 часов при одной атмосфере, 73°F (23°C) и относительной влажности 0%. Эти значения следует измерять в соответствии с требованиями стандарта ASTM D-1434.

Известны также пленки для упаковки сыра, дающие усадку при температуре 90°C, которые содержат нейлон или смесь нейлона и EVON. Одноосно растягивающиеся и в особенности двуосно растягивающиеся пленки, относимые здесь к "термоусадочным", имеют по меньшей мере 10% неограниченную усадку при температуре 90°C (10% как в направлении обработки (M.D.), так и в поперечном направлении (T.D.) для двуосно растягивающейся пленки). Такие известные пленки включают структуры следующего типа: Иonomer/PE/Нейлон, Иonomer/EVA/Нейлон, EAA/Нейлон: EVON/Иonomer и PE/EVON:Нейлон/PE. Некоторые из этих включающих EVON термоусадочных пленок обладают проницаемостью, превышающей высокобарьерный диапазон, такой, например, как 30-35 см³/м² и даже до 150-170 см³/м² при 1 атм. относительной влажности 0% и 23°C.

Как описано в настоящем описании, высокобарьерная пленка (вне зависимости от того, усадочная она или нет), которая является очень хорошим барьером для кислорода, обычно обладает очень низкой проницаемостью для углекислого газа, которая может оказаться слишком низкой для упаковки "дышащих" изделий, таких как сыры и в особенности твердые и полутвердые сыры. Упаковочные пленки с низкой проницаемостью для углекислого газа подвержены вспучиванию, будучи герметично обернуты вокруг упакованного "дышащего" изделия. Если интенсивность выделения углекислого газа упакованным изделием превышает проницаемость упаковочной пленки для углекислого газа, произойдет "вспучивание". Вспучивание или "раздувание" относится к надуванию запечатанной пленки, ведущему обычно к отделению поверхности пленки от соприкосновения с большей частью поверхности упакованного изделия. В случае таких "дышащих" изделий как продовольственные продукты, например твердые и полутвердые сыры, известно, что некоторые покупатели считают вспучивание дефектом и избегают приобретать мороженые продовольственные продукты со вспученной упаковкой. Кроме того, считают, что сохранение высокой концентрации углекислого газа рядом с "дышащими" продовольственными продуктами может оказать отрицательное воздействие на сам

процесс созревания, возможно отсрочивая развитие нужных характеристик микробиологических процессов, например получения полых показателей вкуса и запаха.

Кроме того, применявшиеся до сих пор высокопроницаемые пленки для упаковки сыра, включающие EVON, имеют несколько недостатков в отношении упаковок "дышащих" сыров, включая один или несколько из числа следующих: нежелательно низкие показатели усадки, в особенности при низких температурах, например 90°C или ниже, нежелательно узкий диапазон тепловой герметизации, использование в наружных слоях дорогостоящих смол, таких как иономер, и низкие оптические свойства, такие как сильная матовость, слабый глянец и/или полосы или линии, ухудшающие внешний вид пленки. Кроме того, известные пленки для сыра, содержащие EVON, имеют слишком толстый слой, содержащий EVON, который часто бывает в 2-10 раз толще чем в настоящем изобретении, и из которого трудно выработать ориентированную пленку, трудно переработать в термоусадочную пленку, обладающую высокими показателями усадки и усилиями усадки, в особенности в двух направлениях, и который требует больше материала, что может привести к увеличению затрат.

Как показано выше, многие различные многослойные пленочные структуры были и продолжают изготавливаться и применяться в промышленных масштабах для упаковки сыров. Всем этим структурам присущи различные недостатки, в особенности для упаковки "дышащих" сыров, т.е. тех сыров, которые выделяют углекислый газ.

Например, более высокая проницаемость для углекислого газа пленок, содержащих PVDC, требует сильной пластификации слоя PVDC, чтобы достичь газопроницаемости. Такие пластификаторы могут оказать отрицательное влияние на другие характеристики пленки, включая обрабатываемость, оптические свойства и ориентируемость.

Кроме того, трудна переработка полимеров PVDC, в особенности в тех случаях, когда отходы полимеров смешивают с другими полимерами, имеющими различные температуры плавления. Попытки переплавить пленку, содержащую PVDC, часто ведут к разложению компонента PVDC.

Целью настоящего изобретения является создание многослойной пленки, обладающей высокой проницаемостью для углекислого газа и относительно низкой проницаемостью для кислорода, которая регулируется тонким срединным слоем.

Еще одной целью настоящего изобретения является создание пленки, обладающей низкой проницаемостью для водяных паров.

Еще одной целью настоящего изобретения является создание многослойной пленки, включающей EVON и обладающей высокой степенью усадки при температуре 90°C или менее.

Еще одной целью настоящего изобретения является создание полученной радиационным сшиванием, проницаемой для углекислого газа многослойной пленки со срединным слоем из смеси EVON: нейлон, обладающим широким диапазоном

напряжений импульсной термосварки.

Еще одной целью настоящего изобретения является создание содержащей EVON многослойной пленки, обладающей хорошими оптическими свойствами.

Целью настоящего изобретения является создание пленки для упаковки "дышащих" изделий, в особенности сыров, которая вызывает ограниченное вспучивание упаковки после вакуумного упаковывания.

Еще одной целью настоящего изобретения является создание упакованного сыра с использованием многослойной пленки, имеющей тонкий препятствующий просачиванию кислорода слой, который является также проницаемым для углекислого газа.

Указанные выше и другие цели, достоинства и преимущества настоящего изобретения станут очевидными из приведенного ниже описания, которое должно служить примером и не ограничивает рамок изобретения.

Согласно настоящему изобретению продовольственные продукты, выделяющие газы, в особенности сыр, выделяющий углекислый газ, упаковываются в многослойную, термопластическую, гибкую пленку, состоящую по меньшей мере из пяти слоев и имеющую тонкий срединный слой (около 0,05-0,1 милей (1,7-2,54 мкм), состоящий из смеси, включающей около 20-70% по весу нейлона и около 30-80% по весу сополимера этиленвинилгликоля, содержание этилена в котором составляет приблизительно 38 молярных процентов или более. Предпочтительно, чтобы пленка согласно изобретению имела по меньшей мере один сшитый, предпочтительно облучением, слой. В предпочтительном варианте реализации изобретения пленка является термоусадочной при таких температурах, как 90°C или ниже, и может иметь значения усадки в одном или обоих направлениях: обработки и поперечном, достигающие по меньшей мере 20%, и преимущественно, например, при упаковке сыра этот показатель может достигать по меньшей мере 30%.

В одном варианте реализации изобретения предлагается упаковка "дышащего" натурального сыра, такого как эмменталь, яросберг, эдамер, буттеркейз, гоуда или эдам, в которой срединный слой из смеси EVON: сополимер нейлона 6/66 (здесь 6/66 используется для обозначения сополимера нейлона 6 и нейлона 66) имеет относительное содержание нейлона и EVON, подобранные таким образом, чтобы получить нужный показатель проницаемости для углекислого газа и непроницаемости для кислорода. Такую пленку не нужно перфорировать и желательно не перфорировать, причем высокая проницаемость для углекислого газа и непроницаемости для кислорода. Такую пленку не нужно перфорировать и желательно не перфорировать, причем высокая проницаемость для углекислого газа может быть достигнута без перфорирования.

Согласно настоящему изобретению пленка, пакет, способ и упаковка могут быть использованы в качестве проницаемой для углекислого газа и непроницаемой для кислорода пленки, предназначенной для

содержания "дышащего" натурального сыра в процессе созревания или для упаковки такого сыра перед продажей после выдерживания в течение определенного периода созревания. После созревания сыр, подобный эмменталь, который может иметь форму крупного блока весом до сорок фунтов (18,2 кг) или более, часто режут на куски меньших размеров весом 10 или 7 фунтов (4,5-3,2 кг) или менее для продажи различным организациям, таким как отели, рестораны и тому подобное, или для поставки в систему розничной торговли, а также отдельным потребителям. Блоки сыра весом в сорок фунтов (18,2 кг) часто упаковывают в термопластические пакеты с шириной по плоскости 18-22 дюйма (46-56 см), в то время как куски меньшего веса обычно упаковывают в пакеты с меньшей шириной по плоскости, например менее 10 дюймов (25,4 см) для кусков весом 5 фунтов (2,3 кг) или менее. Настоящее изобретение может быть использовано в форме пакетов различных типовых размеров. "Ширина по плоскости" означает ширину в поперечном направлении разложенной на плоскости пленки, имеющей трубчатую форму. Ширина по плоскости равна также 1/2 окружности трубчатой пленки.

Настоящее изобретение в наибольшей степени полезно для упаковки натурального сыра. Натуральным называют сыр, получаемый из молока с сырной массой, которую только нарезают или прессуют (как было показано выше) в отличие от "плавленного" сыра, который готовят из натурального сыра, например, путем измельчения нагревания и пастеризации натурального сыра с добавками, которые могут включать молоко, воду, эмульгаторы и/или консерванты. Пастеризация прекращает или подавляет процесс старения или созревания, при котором выделяется углекислый газ. Поэтому проницаемые для углекислого газа пленки, являющиеся предметом настоящего изобретения, в особенности удобны для упаковки натуральных "дышащих" сыров, поскольку являющиеся предметом изобретения пленки позволяют углекислому газу проходить через стенку пленки. В то же время настоящие пленки и изготовленные из них пакеты гораздо менее проницаемы для кислорода, что является их преимуществом, поскольку присутствие больших количеств кислорода, как полагают, облегчает развитие нежелательных плесеней.

Настоящее изобретение в особенности хорошо приспособлено для упаковки "дышащих" сыров, в особенности сыров с "глазками". Глазки в сыре образуются кармана углекислого газа (CO₂), который вырабатывается выделяющими CO₂ бактериями, такими как *Propionibacter shermanii*.

Изобретение может быть с успехом использовано с твердыми сырами, включая те, которые имеют обычно круглые глазки, такие как эмменталь, ярлсберг, гриер, геррегаардсост, данбо, асиаго, верекхарткейс, бергкейс и само, а также те сыры, отверстия в которых имеют неправильную форму, такие как чеддер, марибо, свесиа и манченго, а также те сыры, которые обычно не имеют или имеют мало отверстий, такие как чеддер и порволон.

Изобретение может также быть использовано с полутвердыми сырами, включая имеющие небольшие глазки, такие как гоуда, эдам, фонтина, раклет и т.д., которые имеют неправильные глазки, такие как траппист, тильзити хаварти, и даже те, которые обычно не имеют отверстий, такие как буттеркейс (буттеркейс), канталь, сент-паулин и фета.

Преимуществом настоящего изобретения является возможность регулирования относительного содержания полимера EVON и нейлона с целью получения пленок, пакетов и упаковок с различной проницаемостью для газов, включая CO₂. Примеры подходящей проницаемости для углекислого газа для различных сыров приведены ниже в таблице А.

Таблица А

Высокая проницаемость для углекислого газа (400-600 куб.см/кв.м при 5°C и относительной влажности 0% в течение 24 час при 1 атмосфере)

эмменталь (швейцарский)
ярлсберг
геррегаардсост
свесиа
марибо
само

Средняя проницаемость для углекислого газа (200-400 куб.см/кв.м при 5°C и относительной влажности 0% в течение 24 час при 1 атмосфере)

раклет

Низкая проницаемость для углекислого газа (100-200 куб.см/кв.м при 5°C и относительной влажности 0% в течение 24 час при 1 атмосфере/

чеддер
гоуда
эдам
эдамер
буттеркейс

В вариантах реализации настоящего изобретения, предназначенных для использования в сферах, требующих более высокой проницаемости для углекислого газа, обычно будет применяться срединный слой с более высокой долей нейлона (от > 50 до 70%) и меньшей долей сополимера EVON (от 30 до < 50%), чтобы получить пленку, обладающую более высокой проницаемостью для углекислого газа. В пленке с высокой проницаемостью будет также использоваться EVON с содержанием этилена порядка 48 молярных процентов или более, поскольку обнаружено, что сополимеры EVON с более низким содержанием этилена позволяют получить пленки с низкой газопроницаемостью. Предпочтительно, чтобы проницаемость для кислорода пленок и пакетов с высокой проницаемостью для углекислого газа была менее 800 куб.см/кв.м и более 500 куб.см/кв.м в течение 24 часов, при 1 атмосфере, относительной влажности 0% и комнатной температуре (20-23°C).

В вариантах реализации настоящего изобретения, предназначенных для использования в сферах, требующих низкой проницаемости для углекислого газа, обычно будет применяться срединный слой с более высокой долей EVON (70-80%) и меньшей долей нейлона (20-30%), чтобы получить пленку, обладающую низкой проницаемостью для углекислого газа, в особенности при использовании сополимера EVON с

содержанием этилена около 48 молярных процентов. Однако для изготовления пленок с низкой проницаемостью для углекислого газа, подходящих для упаковки изделий, выдыхающих небольшие количества углекислого газа, таких как сыры гоуда, эдамер, эдам, буттеркейс и чеддер, можно использовать сополимеры EVON с более низким содержанием этилена, например от 44 молярных процентов до всего лишь 38 молярных процентов, путем смешивания меньшего количества EVON с большим количеством нейлона. Подходящие пропорции смеси, необходимые для достижения нужного уровня газопроницаемости, можно определить на основании настоящего описания без проведения ненужных экспериментов. Даже пленки с низкой проницаемостью для углекислого газа, изготовленные в соответствии с настоящим изобретением, будут иметь проницаемость для кислорода около 40 куб.см/кв.м или более в течение 24 часов при 1 атмосфере, относительной влажности 0% и комнатной температуре, причем предпочтительно проницаемость для кислорода будет менее приблизительно 75 куб.см/кв.м.

В вариантах реализации настоящего изобретения, предназначенных для использования в сферах, требующих средней проницаемости для кислородного газа, в целях регулирования и контроля проницаемости пленки для углекислого газа на уровне между высокой и низкой проницаемостью пленки, являющейся предметом настоящего изобретения, в основном будут использовать нейлон и EVON в количествах, находящихся в пределах между теми, которые используются для изготовления пленок с высокой и низкой проницаемостью, т.е. > 30-50% нейлона, смешанного с 50- < 70% EVON при использовании EVON с содержанием этилена около 48 молярных процентов. Как упоминалось выше, применение смол EVON с более низким содержанием этилена, например приблизительно 38 молярных процентов или 4 молярных процентов, может потребовать дополнительного нейлона для того, чтобы получить нужную проницаемость. Из указанного выше должно быть очевидно, что использование смол EVON с содержанием этилена более 48 молярных процентов может потребовать меньшего количества нейлона для получения эквивалентной проницаемости по сравнению со смесями с 48% EVON, рассмотренным выше. Для этих пленок со средней проницаемостью по углекислому газу проницаемость кислорода также составляет 40 куб.см/кв.м и более за 24 часа при 1 атмосфере, относительной влажности 0% и комнатной температуре (около 20-23°C).

В дополнение к изменению соотношения смешанных количеств EVON и нейлона в срединном слое с целью газовой проницаемости, например проницаемости для углекислого газа пленок, являющихся предметом настоящего изобретения, возможно также варьирование толщины срединного слоя от приблизительно 0,05 до приблизительно 0,10 милей (1,3-2,54 мкм). Кроме того, хотя и предпочтительнее, чтобы срединный слой состоял в основном из

нейлона и EVON, настоящее изобретение признает возможность примешивания к срединному слою других добавок, включая полимеры, например другие нейлоны, чтобы целенаправленно влиять на характеристики срединного слоя, такие как газопроницаемость или влагостойкость.

Преимуществом настоящего изобретения является то, что оно допускает созревание выделяющих углекислый газ сыров в термопластической многослойной пленке с тонким срединным слоем из смеси EVON с нейлоном при отсутствии или незначительной потере веса в процессе созревания. Характеристики влагонепроницаемости пленки позволяют свести к минимуму потери веса, связанные с проникновением влаги сквозь пленку после упаковки. Пленки, являющиеся предметом настоящего изобретения, имеющие влагонепроницаемость менее 30 г/кв.м в течение 24 часов при температуре 100°F (37,8°C) при давлении окружающей среды (приблизительно 1 атм), сочтены обеспечивающими достаточную низкую потерю веса от проникновения влаги сквозь пленку.

Кроме того, барьерные характеристики в отношении кислорода пленки, являющейся предметом настоящего изобретения, позволяют снизить или полностью избежать потерь сыра, связанных с соскабливанием плесени с зараженных участков перед упаковкой его для розничной продажи. Потери продукции и чувствительные дефекты, связанные с заражением клещами или развитием плесени, также предупреждаются использованием пленки, являющейся предметом настоящего изобретения. Настоящее изобретение можно с успехом использовать в качестве обеспечивающих созревание пленок, в особенности для сыров без кожуры и тех случаях, когда не применяются кожуха с поверхностными плесеньями или бактериями, придающими сыру определенные вкусовые и ароматические свойства. Являющиеся предметом настоящего изобретения пленки и пакеты особенно полезны при упаковке сыра, но могут также применяться для упаковки разнообразных продовольственных и непродовольственных товаров.

К некоторым из достоинств пленки, являющейся предметом настоящего изобретения, относятся относительно низкая проницаемость для кислорода и паров воды, в особенности в сочетании с более высокой проницаемостью для углекислого газа; контролируемая проницаемость (и при желании высокая проницаемость) для углекислого газа без перфорирования пленки; сопротивление разложению пищевыми кислотами, солями жиром; высокая степень усадки при низких температурах (90°C или менее); остаточные усадочные силы, которые поддерживают низкий уровень контакта кислорода с поверхностью пищи после вскрытия; хорошая термосвариваемость, в особенности в широком диапазоне напряжений промышленных сварочных машин; низкий уровень извлекаемых, соответствующих нормативным требованиям по контактам с пищевыми продуктами; стойкость к расслоению; слабая матовость; сильная гляцевитость; легкость удаления с упакованных продуктов, таких как сыр; не

оказывает отрицательного влияния на вкус или запах упакованных продуктов; высокая прочность на разрыв; поверхность, на которой можно печатать; хорошая обрабатываемость.

Преимуществом предпочтительного варианта реализации изобретения является высокая проницаемость для углекислого газа при 5°C наряду с относительно низкой проницаемостью для кислорода и водяных паров в сочетании с хорошими показателями усадки при низких температурах (90°C или менее). В особенно предпочтительном варианте реализации изобретения пленка, являющаяся предметом настоящего изобретения, имеет коэффициент усадки по меньшей мере 20% (более предпочтительно около 30% или более) по меньшей мере в одном направлении и предпочтительно в двух направлениях при температуре 90 °C или менее. Кроме того, предпочтительно пленки являются термосвариваемыми в широком диапазоне напряжений, предпочтительно термоусадочными при низких температурах в сочетании с термосвариваемостью в таком широком диапазоне.

Изобретение во всех своих вариантах реализации включает или использует многослойную термопластическую полимерную гибкую пленку толщиной в 10 милей (254 мкм) или менее с необычно тонким срединным слоем, содержащим смесь EVON и нейлона. Этот слой из смеси EVON: нейлон регулирует газопроницаемость пленки. Предпочтительная толщина таких пленок будет составлять приблизительно 2-2,5 мила (50,8-63,5 мкм), хотя возможно изготовление подходящих пленок, например, для упаковки пищевых продуктов, толщиной в 4 мила (101,6 мкм) или всего 1 миль (25,4 мкм). Обычно толщина пленок должна составлять приблизительно 1,5-3 мила (38,1-76,2 мкм). В особенности предпочтительными для использования в качестве пакетов или пленок для упаковки изделий, включающих пищевые продукты, например сыры, являются пленки, в которых многослойная пленка имеет толщину от приблизительно 2 до 2,5 милей (50,8-63,5 мкм). Такие пленки обладают высокой стойкостью к неаккуратному обращению и хорошей обрабатываемостью. Пленки тоньше 2 милей труднее использовать в процессах упаковки. Преимуществом предпочтительных пленок является их термоусадочность. Предпочтительные пленки могут обладать благоприятным сочетанием одного, нескольких или всех качеств, включая сильную глянецовитость, высокие коэффициенты усадки при 90°C или менее, хорошую обрабатываемость, хорошую механическую прочность и низкую проницаемость для кислорода и водяных паров при желательной высокой проницаемости для углекислого газа.

Применяемое здесь выражение "сополимер этиленвинилацетата" (EVA) относится к сополимеру, образованному мономерами этиленом и винилацетатом, в котором звенья на основе этилена (мономерные единицы) присутствуют в сополимере в большем (по весу) количестве, а звенья на основе винилацетата (мономерные единицы) присутствуют в сополимере по весу в меньшем количестве.

Выражение "полиэтилен очень низкой

плотности" ("VLDPE"), иногда принимающее вид "полиэтилен ультранизкой плотности" (VLDPE), относится к линейным полиэтиленам плотностью ниже приблизительно 0,915 г/куб. см и согласно по меньшей мере одному из производителей, возможно всего 0,86 г/куб. см. Это выражение не включает сополимеры этиленальфаолефина плотностью ниже приблизительно 0,90 г/куб. см, обладающие эластомерными свойствами и упоминаемые как эластомеры. Эти же эластомеры по меньшей мере один производитель называет "этиленальфаолефингпластомерами", однако другие производители называют VLDPE этиленальфаолефином с пластомерными свойствами. Однако, как будет показано ниже, этиленальфаэластомеры или олефиновые пластомеры могут быть с успехом использованы в практике настоящего изобретения в качестве меньшей составляющей некоторых слоев этой многослойной пленки. VLDPE не включает линейные полиэтилены низкой плотности ("LLDPE"), плотность которых находится в диапазоне 0,915-0,930 г/куб. см. VLDPE в смысле, применяемом здесь, может быть изготовлен с помощью процессов растворения или использования псевдоожиженного слоя с использованием различных катализаторов, включая катализаторы Зиглер-Натта или металлоцены.

VLDPE состоит из сополимеров (включая трехзвенные полимеры) этилена с альфаолефинами, обычно 1-бутеном, 1-гексеном или 1-октеном, и в некоторых случаях трехзвенных полимеров, например этилена, 1-бутена и 1-гексена.

Как описано, например, в патентах США NN 4640856 и 4863769, VLDPE можно использовать в двусосно-ориентированных пленках, которые по своим свойствам превосходят аналогичным образом изготовленные пленки, для которых использовали LLDPE. Эти превосходящие свойства включают более высокий коэффициент усадки, более высокую прочность на разрыв и более высокое сопротивление прокалыванию.

К приемлемым VLDPE относятся те, которые выпускают "Dow Chemical Company", "Exxon Chemical Company" и "Union Carbide Corporation".

EVON изготавливают путем гидролиза (или омыления) сополимера этиленвинилацетата, причем хорошо известно, что для того, чтобы получить надежную преграду проникновению кислорода, гидролиз-омыление должны быть практически полными, т.е. в степени по меньшей мере 97%. Промышленность предлагает EVON в форме смолы с различным процентным содержанием этилена и прямой взаимосвязи между содержанием этилена и температурой плавления.

В практике применения настоящего изобретения компонент EVON срединного слоя имеет температуру разделения около 175°C или ниже. Это является характеристикой материалов из EVON с содержанием этилена около 38 молярных % или более. EVON с содержанием этилена 38 молярных % имеет температуру плавления около 175°C. При повышении содержания этилена температура плавления снижается.

Кроме того, полимеры EVON с более высоким молярным процентным содержанием этилена имеют более высокую газопроницаемость. Содержанию этилена 48 молярных % соответствует температура плавления около 158°C. Предпочтительные материалы из EVON будут иметь содержание этилена 48 молярных %. Возможно применение сополимеров EVON с более высоким содержанием этилена, причем ожидается, что улучшатся их обрабатываемость и ориентация, однако газопроницаемость, в особенности для кислорода, может оказаться недопустимо высокой для применения в определенных видах упаковки, которые чувствительны к развитию плесени в присутствии кислорода.

Обнаружено, что пленка, являющаяся предметом настоящего изобретения, при всех своих преимуществах допускает использование в качестве полиамида в полимерной смеси барьерного для кислорода слоя только нейлона 6/66. Нейлон 6/66 является сополимером нейлона 6 и нейлона 66. Нейлон 6 является полиε-капролактамом. Нейлон 66 является полимером, полученным из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина.

Нейлон 6/66 выпускают различные компании, в некоторых случаях с различным процентным содержанием двух мономеров, возможно различными способами и предположительно при различных рабочих параметрах. В связи с этим характеристики различных сополимеров нейлона 6/66 могут значительно различаться. Например, температура плавления возрастает при увеличении содержания нейлона 66 с 5 до 20 молярных %.

Когда в качестве полиамида в полимерной смеси барьерного для кислорода слоя применяют другие нейлоны, такие как типа 6,12, в срединном слое пятислойной пленки образуются многочисленные гели и в некоторых случаях возникают трещины. Гели могут быть вызваны несовместимостью EVON-нейлона 6,12 или химической реакцией между двумя полимерами. Трещины могут возникать из-за того, что полимерная пленка неравномерно растягивается в процессе ориентации. Эти многочисленные гели и трещины неприемлемы в пленках, предназначенных для использования в промышленных масштабах для упаковки пищевых продуктов, и указывают на слабые места в целостности пленки и показателях проницаемости.

Предпочтительным нейлоном является сополимер нейлона 6/66 с температурой плавления около 195 °C, в котором содержание компонента нейлона 6 составляет около 85 молярных % и содержание компонента нейлона 66 - около 15 молярных % и который поставляется в промышленных масштабах фирма "Allied Chemical Co". Морристаун, шт. Нью Джерси, США под товарным знаком Нейлон 1539.

Обнаружено, что обрабатываемую пленку можно получать путем замены в настоящем изобретении сополимеров нейлона 6/66 нейлоном II (поли ω-аминундекановая кислота). Такая пленка может обладать преимуществами, характерными для настоящего изобретения, включая хорошую усадочность при низкой температуре и

нужные показатели проницаемости для углекислого газа и кислорода, однако оптические свойства не столь превосходны, и на пленке могут проявиться заметные полосы, несмотря на достаточно низкую матовость и высокую глянецовитость.

Преимуществом пленок, являющихся предметом настоящего изобретения, может быть низкая матовость, например менее 10% и предпочтительно менее 5%, и высокая глянецовитость, превышающая, например, 65 единиц Хантера (H.U.) и предпочтительно превышающая 75 H.U.

Изделием, являющимся предметом изобретения, является предпочтительно термоусадочная многослойная пленка, состоящая из по меньшей мере пяти слоев. Эти пять основных слоев обозначаются как первый наружный слой, первый адгезивный слой, срединный слой, второй адгезивный слой и второй наружный слой. Первый наружный слой и второй наружный слой располагаются на противоположных сторонах срединного слоя и скреплены с ним соответственно первым и вторым адгезивными слоями. Эти пять слоев обязательны для пленки, являющейся предметом настоящего изобретения. Когда пленка имеет форму трубы или пакета, эти слои образуют стенку трубы или пакета. В поперечном разрезе эта стенка имеет первый наружный слой, образующий внутренний слой, расположенный ближе всего к внутренней поверхности трубы (или пакета) при втором наружном слое, расположенном ближе всего к наружной поверхности трубы (или пакета).

Согласно настоящему изобретению предполагается, что возможно изготовление трубчатых пленок из более чем пяти слоев, и что такие дополнительные слои могут быть расположены как дополнительные промежуточные слои, находящиеся между срединным слоем и любым или обоими внутренним и наружным слоями, или же эти дополнительные слои могут представлять собой один или несколько поверхности слоев и представлять одну или обе внутреннюю и наружную поверхности трубы. Предпочтительно, чтобы первый наружный слой образовывал внутренний поверхностный слой трубы, где в процессе применения он будет соприкасаться с пищевым продуктом, помещенным в тубике. Нужно, чтобы первый наружный слой был термосвариваемым, чтобы облегчить изготовление пакетов и герметически закрытых упаковок. Преимущество заключается в том, что первый наружный слой как внутренний поверхностный слой будет при использовании для упаковки пищевых продуктов пригоден для соприкосновения с пищевыми продуктами, содержащими протеин, воду и жиры без выделения или придания вредных материалов, ухудшения вкуса или запаха пищевого продукта. В предпочтительном варианте реализации изобретения предлагается пленка, пригодная для упаковки сыров, в особенности сыров, выделяющих углекислый газ (которые называются также "дышащими"), будучи упакованными, таких как эмменталь (швейцарский), гоуда или эдам. Достоинством настоящего изобретения является то, что первый наружный слой может быть внутренним поверхностным

слоем и может состоять в основном из сополимера этиленвинилацетата, такого как EVA, включающего по весу около 10,5% винилацетата (10,5% VA), что облегчает ориентацию при изготовлении пленки с высокими коэффициентами усадки, в особенности при температуре 90°C или ниже (например, 85°C или 80°C). Преимущество заключается в том, что термосвариваемый слой и вся пленка могут быть свободны от иономерных полимеров и в то же время обладать полностью удовлетворительными характеристиками без дополнительных расходов на использование дорогостоящих иономерных смол. При желании мономерная смола может быть использована или в отдельности, или примешана к одному или нескольким слоям, но такое использование необязательно для производства пленки, пригодной для упаковки "дышащих" сыров.

Кроме того, предпочтительно, чтобы второй наружный слой образовывал внешнюю поверхность трубы или пакета. Будучи внешним поверхностным слоем трубы или пакета, наружный слой должен быть устойчив к абразивному воздействию, небрежному обращению и напряжениям, связанным с обращением с ним, и он также должен легко поддаваться обработке (например, машины должны легко манипулировать с ним в процессе конвейерной транспортировки, упаковки, надпечатывания или в качестве части процесса изготовления пленки или пакетов). Он должен также облегчить ориентацию растяжения в тех случаях, когда требуется пленка с высокой степенью усадки, в особенности при низких температурах, таких как 90°C или ниже.

Преимущественно любой или оба первый и второй наружные слои могут состоять в основном из гомополимеров или сополимеров этилена с содержанием этилена по меньшей мере 50% или более, и в них могут отсутствовать полипропилен или сополимеры пропилена с содержанием пропилена 50% или более, и пленки, изготовленные с такими наружными слоями, согласно настоящему изобретению могут быть ориентированы как одноосно, так и двuosно путем осевого растяжения при температурах, достаточно низких для получения пленок с высокой степенью усадки при низких температурах. Такие термоусадочные пленки будут обладать коэффициентом усадки по меньшей мере 10% по меньшей мере в одном направлении при температуре 90°C, но предпочтительно будут обладать коэффициентом усадки по меньшей мере 20% по меньшей мере в одном направлении (предпочтительно в обоих направлениях) при температуре 90°C и преимущественно могут обладать коэффициентом усадки по меньшей мере 30% при температуре 90°C по меньшей мере в одном направлении, но предпочтительно и в направлении обработки, и в поперечном направлении, причем ее достоинством было бы наличие коэффициента усадки по меньшей мере в 15% (более предпочтительно по меньшей мере около 20%) при температуре 80°C и по меньшей мере в одном или предпочтительно в обоих направлениях: обработки и поперечном. Наружные слои предназначены для защиты срединного слоя от повреждений

и могут также защищать его от контакта с влагой, которая может ухудшить или изменить показатели газонепроницаемости срединного слоя из EVONH и/или нейлона.

5 Достоинством настоящего изобретения является наличие промежуточных адгезивных слоев с обеих сторон срединного слоя, причем эти промежуточные адгезивные слои скрепляют срединный слой с наружным и внутренним слоями. В предпочтительном варианте смеси EVONH: нейлон срединный слой непосредственно скреплен с первым и вторым адгезивными слоями, которые в свою очередь непосредственно скреплены соответственно с внутренним и наружным слоями. В большинстве предпочтительных вариантов реализации изобретения пленка как изделие состоит в основном из пяти полимерных слоев, включающих внутренний слой, первый адгезивный слой, срединный слой, второй адгезивный слой и наружный слой. Этот предпочтительный вариант реализации предлагает требуемое сочетание таких свойств, как низкая влагонепроницаемость, относительно низкая проницаемость для кислорода и относительно высокая проницаемость для углекислого газа, хорошая гляцевитость, хорошая механическая прочность, отсутствие в структуре хлора, нужные усадочные усилия при низкотемпературной термоусадочности многослойной упаковочной пленки, устойчивой к расслоению, которая может быть ориентирована без необходимости добавления к срединному слою из EVONH: нейлон технологических добавок или пластификаторов. Предпочтительно, чтобы в срединном слое отсутствовали такие технологические добавки или пластификаторы.

35 Типичная толщина слоев в являющейся предметом изобретения термоусадочной пленке может составлять около 5-70% для первого наружного (или внутреннего) слоя, 2-10% для первого адгезивного слоя, 2-10% для срединного слоя, 2-10% для второго адгезивного слоя и 20-35% для второго наружного слоя, хотя возможны пленки и с иным соотношением толщины слоев. Назначением первого наружного слоя (который обычно является внутренним слоем в трубчатой конструкции) является образование слоя с высоким коэффициентом усадки, поверхность которого поддается термической сварке с собой (или со вторым наружным слоем в случае, если требуется шов внахлестку) на промышленном оборудовании и (при упаковке пищевых продуктов) образование гигиенической поверхности, соприкасающейся пищевыми продуктами, которыми обычно является сыр, такой как полумягкий или полутвердый или твердый сыр и в особенности сыр, "выдыхающий" углекислый газ", такой как эдам, гюда или эмменталь (швейцарский). В настоящем изобретении для выполнения второй и третьей задач не требуется большая толщина внутреннего слоя, однако для обеспечения усадочности и облегчения обработки этот слой будет предпочтительно самым толстым из слоев, и в предпочтительном варианте реализации изобретения на его долю приходится наибольшая часть толщины (> 50%) всей пленки. С другой стороны, слоем,

контролирующим усадку может быть другой слой или же слой, контролирующий усадку, может быть добавлен на любую сторону срединного слоя. В таких альтернативных вариантах реализации первый наружный слой для заваривания и соприкосновения с пищевым продуктом может быть сделан очень тонким, например 5% или менее от суммарной толщины. Важно, чтобы этот термосвариваемый слой был непрерывным, например при внутренней поверхности трубы, и чтобы его экструдировали с достаточной толщиной, чтобы сделать возможным термическое сваривание (если потребуется), а также достаточно толстым, чтобы поглотить нужную степень растяжения без разрывов или повреждений.

Предпочтительно, чтобы первый наружный слой был термосвариваемым слоем, что позволяет изготавливать из пленки пакеты. Термином "термосвариваемый слой" обозначают слой, который может термически свариваться сам с собой, т. е. пригоден для соединения методом сплавления с помощью обычных средств непрямого нагрева, выделяющих достаточно тепла на по меньшей мере одной контактной поверхности пленки для передачи его к смежной контактной поверхности пленки и образования поверхности скрепления между ними без нарушения целостности пленки. Необходимо, чтобы поверхность скрепления была достаточно термически устойчивой, чтобы не допустить проникновения через нее газа или жидкости при воздействии пониженных или повышенных температур во время обработки пищевых продуктов, помещенных в трубу, заваренную с обоих концов, т. е. в форме запечатанного пакета. И, наконец, поверхность скрепления между смежными внутренними слоями должна обладать достаточной физической прочностью, чтобы выдерживать натяжение, возникающее из-за растягивания или усадки под воздействием продукции, запечатанной в пакете.

Первый наружный слой, в особенности в качестве внутреннего слоя трубы согласно настоящему изобретению обладает также хорошей обрабатываемостью и облегчает прохождение пленки по оборудованию (например, для ввода внутрь таких пищевых продуктов как сыр). Этот слой может быть покрыт антиблокировочным порошком. Кроме того, к первому наружному слою пленки могут быть добавлены обычные антиблокирующие добавки, полимерные пластификаторы или улучшающие скольжение реагенты, или же этот слой может быть свободен от таких добавленных ингредиентов. В одном из вариантов реализации настоящего изобретения первый наружный слой состоит исключительно из сополимера EVA.

Преимущественно срединный слой служит контролируемым газовым барьером и обеспечивает нужную степень проницаемости для углекислого газа и кислорода, соответствующую упакованному изделию (например, пищевым продуктам). Он должен также обладать хорошими оптическими свойствами при растяжении, включая низкую матовость и растяжимость, сравнимую с этим показателем для окружающих слоев и облегчающую ориентацию. Необходимо, чтобы толщина срединного слоя была меньше приблизительно 0,10 милья (2,54 мкм)

и больше приблизительно 0,05 милья (1,27 мкм) для получения нужного сочетания искомых рабочих характеристик в отношении, например, проницаемости для углекислого газа, проницаемости для кислорода, коэффициентов усадки, в особенности при низких температурах, легкости ориентации, устойчивости к расползению и других. Предпочтительно также, чтобы толщина срединного слоя составляла менее приблизительно 5% от суммарной толщины многослойной пленки при приемлемой толщине менее 10%, например от 2 до 10% от суммарной толщины пленки.

Срединный слой должен составлять собой смесь EVON и нейлона, включающую приблизительно 20-70% по весу нейлона и приблизительно 30-80% по весу сополимера EVON. Использование меньшей доли нейлона (менее 20% и в особенности менее 15%) ведет к возникновению тенденции к растрескиванию срединного слоя (иногда упоминаемого как "появление линий") вместо равномерного растягивания при ориентации. Это связано отчасти с относительной хрупкостью полимеров EVON по сравнению, например, с EVA и PE. Аналогичным образом при содержании EVON более 80% тенденция к такому растрескиванию и образованию оптических дефектов при вероятности разрывов срединного слоя становится нежелательно высокой. При соединении EVON ниже 30% проницаемость пленки для газообразного кислорода становится слишком высокой, что может привести к повышению вероятности развития плесени из-за возросшей проницаемости для кислорода, например, на сырах, упакованных в пленку с такой структурой. Пленка с предпочтительно высокой и средней проницаемостью для углекислого газа будет иметь соотношение содержания EVON: нейлона от приблизительно 30:70 процентов до 60:40 процентов, в то время как пленка со средней и низкой проницаемостью для углекислого газа будет иметь соотношение содержания EVON: нейлона от приблизительно 60:40 процентов до 80:20 процентов.

Наружный слой обеспечивает механическую прочность, сопротивление абразивному износу и не допускает прогорания при термосварке. Это наружный слой обычно достаточно толст, чтобы служить опорой и придать прочность стенке из упаковочной пленки, чтобы выдерживать операцию усадки, давления при обращении, истирание и упаковывание таких пищевых продуктов, как сыр. Преимущественно он может состоять из полиэтилена, например гомополимера этилена или сополимера этилена с небольшой долей одного или нескольких альфа-олефинов, который может служить препятствием для водяных паров, не допуская проникновения влаги. Требуется высокая влагонепроницаемость, чтобы не допускать потерь веса и нежелательного высушивания сыра, что может привести к ухудшению сенсорных свойств сыра, включая текстуру, ощущение для губ, вкус и внешний вид.

Многослойная пленка, являющаяся предметом настоящего изобретения, может быть изготовлена с применением обычных технологических процессов, включая, например, процессы щелевого литья или

выдувки пленки, но предпочтительно должна изготавливаться процессом ориентации, особенно при условиях производства пленки, термоусадочной при температуре 90°C или менее. Безусадочные пленки могут в соответствии с настоящим изобретением использоваться в качестве наружной обертки, растяжной обертки или промышленной пластиковой обертки. Усадочные пленки в соответствии с настоящим изобретением могут использоваться для целей, позволяющих повысить стоимость готовой продукции. Например, в случае упаковки пищевого продукта, такого как сыр, в пакет из термоусадочной пленки в соответствии с настоящим изобретением этот пакет преимущественно будет продолжать липнуть к пищевому продукту даже после вскрытия. Безусадочные пакеты имеют тенденцию к отделению от поверхностей упакованного продукта (например, сыра) сразу после нарушения герметизации в результате преднамеренного или случайного вскрытия. Как только пленка отделяется от поверхности упакованного изделия, происходит контакт поверхности изделия с кислородом, в результате чего возможно появление дефектов продукта, таких как развитие на сыре нежелательной плесени. Многие применяемые до сих пор пленки и пакеты являются безусадочными пакетами, подверженными этому дефекту, что влечет за собой порчу и потери при использовании для упаковки пищевых продуктов, требующих внимания, таких как сыр. Нежелательную плесень часто срезают или соскабливают с продукта, вызывая потери продукта. Преимуществом одного из предпочтительных вариантов реализации настоящего изобретения является создание усадочной пленки, которая позволяет избежать или свести к минимуму такие потери, используя полномерные пленки, более дешевые чем применявшиеся ранее многослойные усадочные пленки, включавшие толстые, содержащие EVOH слои и/или использовавшие дорогостоящие иономерные смолы и/или требовавшие относительно толстых адгезивных слоев (каждый промежуточный адгезивный слой составляет > 10-15% суммарной толщины пленки) с каждой стороны срединного слоя с целью ориентации пленки. Следует также отметить, что такие смолы, как модифицированный ангидрид полиолефин являются относительно дорогостоящими, и использование толстых адгезивных слоев ведет к нежелательному увеличению стоимости многослойных пленок.

Пятислойная пленка, являющаяся предметом настоящего изобретения, может быть получена путем одновременной совместной экструзии, например так, как описано в патенте США N 4448792, или посредством процедуры изготовления слоистого материала, описанной в патенте США N 3741252, для получения относительно толстого первичного многослойного экструдата или в форме плоского листа, или предпочтительно в форме трубы. Этот лист или трубу ориентируют путем растягивания при температуре ориентации, которая обычно ниже температуры плавления для большинства полимеров, образующих каждый ориентируемый слой. Ориентация

растяжением может выполняться различными известными способами, например, на ширильной раме в случае ориентации листов или хорошо известным способом раздува или двойного раздува, предназначенным для ориентации труб и описанным, например, в патенте США N 3456044. При таком способе раздува первичную экструдированную трубу, выходящую из трубчатой экструзионной матрицы, охлаждают, сплющивают и затем предпочтительно ориентируют путем нагрева и раздува с целью получения расширенного вторичного пузыря, который снова охлаждают и сплющивают. Предпочтительные пленки двусосно растянуты. Ориентация в поперечном направлении (TD) осуществляется описанным выше раздувом или радиальным расширением нагретой пленки, которую охлаждают, чтобы оставить пленку в расширенной форме. Ориентации в направлении обработки (MD) предпочтительно осуществляется с использованием комплекта зажимных валков, вращающихся с различной скоростью, для растягивания или протягивания трубы из пленки в направлении обработки, вызывая таким образом растяжение в направлении обработки, которое сохраняют путем охлаждения. Ориентация возможна в одном или в обоих направлениях. Предпочтительно, чтобы первичную трубу одновременно растягивали двусосно: радиально (в поперечном) и продольно (в направлении обработки) для получения многослойной пленки, являющейся термоусадочной при температурах ниже температуры плавления основных полимерных компонентов, например при 90°C или ниже. Одноосно растянутые и в особенности двухосно растянутые пленки, отнесенные к числу "термоусадочных", в соответствии с применяемым здесь термином обладают неограниченной усадкой по меньшей мере 10% при 90°C (10% как в направлении обработки, так и в поперечном направлении для двухосно растянутых пленок).

Специалистам в этой области техники хорошо известен общий процесс отжига, при котором двухосно растянутые термоусадочные пленки нагревают при контролируемом натяжении с целью уменьшения или устранения усадки. При желании пленки, являющиеся предметом настоящего изобретения, могут быть подвергнуты отжигу для получения более низких коэффициентов усадки, нужных для определенной температуры. Степень растяжения в процессе ориентации должна быть достаточной для получения пленки суммарной толщиной от приблизительно 1,5 до 4,0 милей (38,1-101,6 мкм). Степень растяжения в направлении обработки обычно равна 3-6, а степень растяжения в поперечном направлении также обычно равно 3-6. Приемлемая суммарная степень растяжения (растяжение в направлении обработки, умноженное на растяжение в поперечном направлении) равна приблизительно 9-36.

Предпочтительным способом получения многослойной пленки является соэкструзия первичной трубы, которую затем двухосно ориентируют способом, который подробно описан в патенте США N 3456044 и согласно которому первичную трубу, выходящую из

матрицы, раздувают, подавая в нее определенный объем воздуха, охлаждают, сплющивают и затем предпочтительно ориентируют, раздувая повторно и получая вторичную трубу, обозначаемую как "пузырь" с повторным нагревом до температуры в диапазоне ориентации (растяжения) пленки. Ориентация в направлении обработки осуществляется путем вытягивания (волочения) пленочной трубы с использованием, например, пары валков, вращающихся с разной скоростью, а ориентация в поперечном направлении достигается путем радиального расширения пузыря. Ориентированную пленку фиксируют путем быстрого охлаждения. В следующих примерах все пять слоев экструдировали совместно в форме первичной трубы и охлаждали после выхода из матрицы, опрыскивая водопроводной водой. Затем эту первичную трубу повторно нагревали радиационными нагревателями при последующем нагреве до температуры волочения (которую называют также температурой ориентации) для двухосной ориентации, которая осуществляется воздушным экраном, который сам нагревается поперечным прохождением через нагретую пористую трубу, концентрически расположенную вокруг движущейся первичной трубы. Охлаждение осуществляли с помощью концентрического воздушного кольца.

В предпочтительном процессе изготовления пленок, являющихся предметом настоящего изобретения, полимеры и любые добавки вводят в экструдер (обычно один экструдер на слой), в котором полимеры пластифицируют до расплавления путем нагрева и затем подают в экструзионную (или соэкструзионную) матрицу для формирования трубы. Температуры экструдера и матрицы будут в общем зависеть от конкретного полимера и полимеросодержащих смесей, подвергаемых обработке, и подходящие диапазоны температур для поставляемых промышленностью полимеров широко известны, или же приводятся в технических бюллетенях, выпускаемых производителями полимеров. Температуры обработки могут варьироваться в зависимости от выбора других параметров процесса. Однако возможны отклонения, которые могут зависеть от таких факторов, как варьирование выбора полимерных смол, применение других полимеров, например, путем смешивания или в отдельных слоях многослойной пленки, применяемые производственный процесс и оборудование, а также другие применяемые производственные параметры. Фактические производные параметры, включая технологические температуры, могут быть установлены специалистом в данной области без ненужного экспериментирования, исходя из настоящего описания.

Как общепризнано в данной области техники, свойства полимеров могут быть изменены путем смешивания двух или более полимеров вместе, и предполагается, что различные полимеры могут быть примешаны в отдельные слои многослойной пленки или добавлены в форме дополнительных слоев, причем такие полимеры включают сополимеры этилена - ненасыщенного сложного эфира, в особенности сополимеры

сложного винилового эфира, такие как полиэтилен с очень низкой плотностью EVA (VLDPE), линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE), полиэтилен низкой плотности (LDPE), полиэтилен высокой плотности (HDPE), нейлоны, иономеры, полипропилен или другие сложные эфиры. Эти и другие полимеры могут быть смешаны хорошо известными способами с использованием промышленных опрокидывателей, смесителей и мешалок. Кроме того, при желании в пленку могут быть включены хорошо известные добавки, такие как технологические добавки, улучшающие скольжение реагенты, противоблокировочные реагенты, красители и т.д., а также их смеси.

В некоторых предпочтительных вариантах реализации изобретения предпочтительно осуществление сшивания всей пленки с целью расширения диапазона термосваривания. Это осуществляют предпочтительно облучением электронным лучом при дозе по меньшей мере около 2 мегарад (Мрад) и предпочтительно в диапазоне 3-5 Мрад, хотя возможно использование и более высоких доз. Облучение может осуществляться на первичной трубе или после двухосного ориентирования. Последнее, названное постоблучением, является предпочтительным и описано в патенте США N 4737391. Преимущество постоблучения заключается в обработке относительно тонкой пленки по сравнению с относительно толстой первичной трубой, что позволяет уменьшить расход энергии для данного уровня обработки.

С другой стороны, сшивание может быть осуществлено путем добавления химического сшивающего реагента или путем применения облучения в сочетании с усилителем сшивания, добавленным к одному или нескольким слоям, как описано, например, в патенте США N 4055328. Наиболее широко используют в качестве усилителей сшивания органические перекиси, такие как триметилпропан и триметилакрилат.

Из последующего описания будет видно, что пятислойная пленка, являющаяся предметом настоящего изобретения, имеет очень тонкий срединный слой из смеси EVON-нейлон толщиной от 0,05 до приблизительно 0,1 мила (1,27-2,54 мкм), обладающий контролируемой проницаемостью для двуокиси углерода (CO_2) от приблизительно 75 до 600 куб. см/кв. м, измеренной при 5°C, относительной влажности 0%, в течение 24 час при давлении 1 атмосфера и относительно низкой проницаемостью для кислорода, предпочтительно составляющей менее 800 куб. см/кв.м при 23°C в течение 24 часов при давлении 1 атмосфера и относительной влажности 0%. Этих показателей достигают со значительно более тонким барьерным слоем, содержащим относительно дорогостоящий EVON, чем предлагавшиеся ранее пленки этого типа. Все же общая толщина многослойной пленки составляет от приблизительно 1,0 мила (25,4 мкм) до приблизительно 4,0 милей (101,6 мкм), как и у обычных многослойных пленок, образующих барьер для влаги и кислорода, которые применяются для упаковки сыра в настоящее время. Соотношение содержания EVON и нейлона может меняться с целью подобрать

желательную проницаемость для углекислого газа. Подходящие диапазоны для пленки с высокой проницаемостью для углекислого газа могут составлять от 30 до 60% EVON и 40-70% нейлона. Подходящие диапазоны для пленки с низкой проницаемостью для углекислого газа могут составлять от 60 до 80% EVON и 20-40% нейлона. Средняя проницаемость может быть получена с использованием приблизительно 30-50% нейлона и 70-50% EVON. Эта многослойная пленка, являющаяся предметом настоящего изобретения, имеет очень тонкий срединный слой из нейлона: EVON, толщина которого составляет от 0,05 до 0,1 миль (1,27-2,54 мкм) и на долю которого приходится менее 10% суммарной толщины многослойной пленки, причем срединный слой соединен с наружными слоями на противоположных сторонах промежуточными адгезивными слоями, толщина которых предпочтительно составляет менее 10% суммарной толщины пленки, и пленка с такими характеристиками может быть получена процессом двухосного растяжения, такого как описанный в патенте США N 3456044 с возможным сшиванием облучением после растягивания.

Срединный слой из смеси EVON будет также контролировать проницаемость пленки для кислорода. При упаковке твердых или полутвердых "дышащих" сыров желательно свести проницаемость для кислорода к минимуму. Типичные пленки будут иметь проницаемость для кислорода около 800 куб.см/кв.м за период в 24 часа при давлении в 1 атмосферу, относительной влажности 0% и температуре 23°C, и предпочтительно менее 300 куб.см/кв.м. Для смесей, являющихся предметом настоящего изобретения, коэффициент проницаемости для кислорода (O_2 GTR) возрастает при увеличении проницаемости для углекислого газа, хотя и не в такой степени. Обнаружено, что при требуемой проницаемости для углекислого газа коэффициент проницаемости (проницаемость) для кислорода должен составлять по меньшей мере около 40 куб.см/кв.м за 24 часа, при 1 атмосфере, относительной влажности 0% и температуре 23°C, а для средней или более высокой проницаемости для углекислого газа O_2 GTR должен предпочтительно превышать 75 куб. см/кв.м в течение 24 часов при 1 атмосфере, относительной влажности 0% и температуре 23°C, и для пленок с высокой проницаемостью для углекислого газа коэффициент проницаемости для кислорода должен составлять предпочтительно по меньшей мере 150 куб.см/кв.м или более.

Приведенные выше показатели проницаемости (< 800 куб.см/кв.м и < 300 куб. см/кв.м) желательны для пищевых продуктов, пакуемых в усадочной пленке, таких как сыры, подверженные загрязнению нежелательными плесеньями, которые развиваются в присутствии кислорода.

Второй и третий адгезивные слои этой пленки включают следующие наиболее дорогостоящие компоненты (по отношению к срединному слою из смеси EVON:нейлон). В пленках согласно настоящему изобретению, включая термоусадочные пленки с высоким коэффициентом усадки, на долю каждого адгезивного слоя приходится всего приблизительно 2-10%, предпочтительно

менее 5%, например приблизительно 2,5-3,0% от толщины многослойной пленки. Использование 3% адгезивного слоя, непосредственно связанного с каждой из сторон срединного слоя, позволяет получить пленку, чрезвычайно устойчивую к расслоению, которую можно ориентировать, получив пленку с высокой усадочностью в 30% и более при температуре 90°C и ниже.

Ниже приведены примеры и сравнительные примеры, которые иллюстрируют настоящее изобретение.

Экспериментальные результаты следующих примеров основываются на проведении испытаний, выполненных в соответствии со следующими методами испытаний, если иное не оговорено специально.

Прочность на растяжение: ASTM D-882, способ A

Относительное удлинение, %: ASTM D-882, способ A

Матовость: ASTM D-1003-52

Глянец ASTM D-2457, угол 45°

Модуль 1 секунды: ASTM D-882, способ A

Коэффициент проницаемости для газообразного кислорода (OGTR): ASTM D-3985-81

Коэффициент проницаемости для водяных паров (WVTR): ASTM F 1249-90

Прочность на разрыв по Эггендорфу: ASTM D-1992

Толщина: ASTM D-2103

Индекс плавления: ASTM D-1238, условие E(190)

Температура плавления: ASTM D-3418, DSC при минимальной скорости нагрева 5 °C/мин

Коэффициент проницаемости для углекислого газа (CO_2 GTR). Проницаемость пленки для углекислого газа измеряли с использованием инфракрасного датчика и записывающего прибора, который предлагает под товарным знаком "Permatron C-IV" фирма "Moccon Testing", Миннеаполис, шт. Миннесота, США. Каждую трубчатую пленку разрезают, чтобы получить плоский лист. Каждый лист пленки зажимают между верхней и нижней половинами диффузионной камеры, образующими испытательную площадь размером 50 кв. см. Верхняя половина диффузионной камеры заполняется углекислым газом (CO_2). Нижнюю половину диффузионной камеры заполняют газообразным азотом, в котором отсутствует углекислый газ. Затем эту камеру соединяют с инфракрасным датчиком и насосом, образующим замкнутый контур для циркулирования захваченного газообразного азота-носителя. Мониторы инфракрасного датчика указывают на возрастание концентрации углекислого газа по мере того, как он диффундирует через испытываемую пленку в замкнутый контур газообразного азота, и представляют кривую напряжения на ленточном самописце. Эта кривая представляет количество

диффундировавшего углекислого газа. Интенсивность прохождения углекислого газа определяется крутизной кривой напряжения; прибор откалиброван путем записи изменений напряжения, соответствующих измеренным количеством углекислого газа, введенного в прибор.

Показатели усадки. Показателями усадки

должны служить значения, полученные путем измерения неограниченной усадки при 90 °C (или иной заданной температуре) в течение пяти секунд. Из данного экземпляра пленки вырезают четыре образца для испытаний. Образцы имеют квадратную форму при длине 10 см в направлении обработки и 10 см в поперечном направлении. Каждый образец полностью погружают на 5 секунд в водяную ванну с температурой 90 °C (или иной заданной температуры) или ванну из силиконового масла, если температура превышает 100 °C. Затем образец извлекают из ванны, измеряют расстояние между концами подвергнувшегося усадке образца в обоих направлениях, обработки и поперечном. Разницу между измеренным расстоянием в подвергнувшемся усадке образце и первоначальными 10 см умножают на десять, чтобы получить процентный показатель усадки в каждом направлении. Определяют среднюю для четырех образцов усадку в направлении обработки как показатель усадки для данного экземпляра пленки, и таким же образом определяют среднюю для четырех образцов усадку в поперечном направлении как показатель усадки пленки.

Усилие усадки. Усилие усадки пленки является усилием или напряжением, которое требуется для предупреждения усадки пленки и определяется на образцах пленки, отобранных от каждой пленки. Были вырезаны четыре образца пленки шириной 1" (2,54 см) и длиной 7" (17,8 см) в направлении обработки и шириной 1" (2,54 см) и длиной 7" (17,8 см) в поперечном направлении. Определяли и регистрировали среднюю толщину образцов пленки, а ленточный самописец калибровали в пределах полной шкалы нагрузки от 0 грамм до 1000 грамм. Каждый образец пленки помещали затем в два зажима, расположенных на расстоянии 10 см друг от друга. Один из зажимов неподвижен, а второй соединен с тензометрическим датчиком. Затем закрепленный образец пленки и зажимы погрузили на пять секунд в ванну силиконового масла, которую поддерживали при постоянной повышенной температуре. В течение этого времени с ленточной диаграммы считывали значение усилия в граммах при повышенной температуре и регистрировали этот показатель. В конце этого периода образец извлекали из ванны и охладили до комнатной температуры, после чего с ленточной диаграммы считали усилие при комнатной температуре, которые также зарегистрировали. Усилие усадки для данного образца пленки определили затем на основе следующего уравнения, в котором результаты выражены в граммах на миль толщины пленки (г/миль):

$$\text{Усилие усадки (г/миль)} = F/T,$$

где F - усилие в граммах и

T - средняя толщина образцов пленки в милях.

Диапазон импульсной сварки.

Измерение диапазона импульсной сварки предназначено для измерения приемлемых диапазонов напряжения для импульсной сварки пластиковых пленок. Для этого использовали лабораторное сварочное устройство Sentinel модели 12-12AS, изготовленное фирмой "Packaging Industries

Group, Inc.", Ксианнис, шт. Массачусетс, США. Эта импульсная сварочная машина оборудована сменной сварочной лентой для упаковочной машины "Multivac AG 100". Ленту поставляет фирма "Koch Supplies", Канзас Сити, шт. Миссури. В этих испытаниях из трубчатой пленки вырезают два образца шириной по четыре дюйма (101,6 мм) в поперечном направлении. Импульсная сварочная машина оборудована регуляторами расхода охладителя, напряжения и длительности импульса и давления в зажиме для сваривания. Эти регуляторы, за исключением напряжения импульса, установлены на следующие значения:

0,5 сек - длительность импульса (только верхняя лента)

2,2 сек - длительность охлаждения

50 фунт/кв. дюйм (345 кПа) - давление в зажиме

0,3 галлона/мин (1 литр/мин) - расход охлаждающей воды (около 75°F (22°C)).

Один из образцов складывают вдвое для определения минимального напряжения сваривания. Это складывание имитирует складывание, которое может случайно произойти во время обычных операций по завариванию пакета. Сложенный образец, который теперь включает четыре листа или части пленки (далее обозначаемые как "части листа"), помещают в сварочную машину и методом проб и ошибок определяют минимальное напряжение, необходимое для сваривания двух нижних частей листа друг с другом.

Затем определяют максимальное напряжение для образца из двух частей листа, помещая его в упаковочную машину и включая затем сварочный электрод. Образец пленки тянут вручную с усилием приблизительно 0,5 фунт (227 г) при определении напряжения, которое не вызывает прогорания или значительного коробления шва.

Испытание на газовыделение.

Испытание на газовыделение является определением сцепления пленки с герметически упакованным "дышащим" натуральным сыром. При этом испытании прямоугольный блок "дышащего" натурального сыра в вакууме упаковывают в пленку, которую герметически заваривают. Благодаря микробиологической активности многие натуральные сыры, такие как эмменталь (швейцарский), "дышат" или выделяют углекислый газ. Поэтому с течением времени в заваренной пленочной упаковке будет накапливаться углекислый газ, если пленка окажется непроницаемой для него. Это накопление газа приведет к раздуванию заваренной упаковки, если интенсивность выделения CO₂ превышает коэффициент проницаемости пленочной стенки для CO₂. Степень раздувания будет зависеть как от интенсивности выделения газа, так и газопроницаемости пленки. Сцепление пленки с поверхностью сыра определяют визуально и выражают цифровыми показателями от 0 до 10, причем большие цифровые значения означают меньшее сцепление и больше раздувание. 0 = полное сцепление пленки с сыром, 5 = пленка раздувается на плоских сторонах, однако углы и ребра продукта соприкасаются

с пленкой, 7 = пленка раздувается на всех поверхностях кроме углов, 10 = полное раздувание пленки относительно всех поверхностей продукта, включая плоские стороны, ребра и углы. Для обеспечения точности в ходе испытаний оценку всех упаковок выполняет одно и то же лицо. Оценки выполняют по истечении времени и сообщают время, прошедшее после каждой оценки, обычно в днях. Все упакованные сыры выдерживаются в течение периода обследования при температуре около 35 °F (приблизительно 2°C). Стандартное отклонение для примеров может сообщаться как разница значений (Δ) для упаковок между одним испытанием и следующим испытанием.

Ниже приведены примеры и сравнительные примеры, предназначенные для иллюстрации изобретения.

Во всех приведенных ниже примерах, за исключением специально оговоренных случаев, составы для пленок были изготовлены в основном с использованием устройства и способа, описанных в патенте США N 3456044 (в котором описаны способы соэкструзии и двойного раздувания и далее в соответствии с подробным описанием, приведенным выше. Все проценты являются весовыми, если не оговорено иное.

Примеры 1-6

В примерах 1-3 были изготовлены три двусосно растянутых термоусадочных многослойных пленки, являющихся предметом настоящего изобретения. Слои каждой многослойной пленки соэкструдировали и подвергали двусосно растяжению согласно соэкструзионному типу процесса трубчатой ориентации.

В примерах 1-3 рассматриваются пятислойные пленки. Однако настоящим изобретением предусматриваются также пленки с шестью или более слоями. Являющиеся предметом изобретения многослойные пленки могут включать дополнительные слои или полимеры, предназначенные для добавления или модификации различных свойств нужной пленки, таких как термосвариваемость, межслойная адгезия, адгезия с поверхностью пищевого продукта, усадочность, усилие усадки, сопротивление сморщиванию, сопротивление прокалыванию, пригодность для печатания, прочность, газо- и водонепроницаемость, сопротивление абразивному износу и оптические свойства, такие как глянец, матовость, отсутствие полос, подтеков и гелей. Эти слои могут быть выполнены любым подходящим способом, включая соэкструзию, экструзионное покрытие и ламинирование.

В примерах 1-3 для каждого слоя использовали один экструдер и термопластифицированные полимеры из каждого экструдера вводили в пятислойную спиральную пластинчатую соэкструзионную матрицу, из которой полимеры соэкструдировали в виде внутреннего/первого адгезивного/срединного/второго адгезивного/наружного слоя при соотношении толщин для примеров 1-3 приблизительно 63:3:3:3:28.

В примерах 1-3 для каждого слоя полимер или смесь полимеров загружали из бункера в присоединенный стандартный одношнековый экструдер, где полимер и/или смесь

подвергали термической пластификации и экструдировали через пятислойную спиральную пластинчатую соэкструзионную матрицу, формируя первичную трубу. Температура цилиндра экструдера для срединного слоя составляла около 400 °F (204 °C), для первого и второго адгезивных слоев около 370°F (188°C) и для внутреннего и наружного слоев около 300°F (149°C).

Экструзионная матрица имеет кольцевое выходное отверстие диаметром 3 дюйма с зазором 0,060 дюйма (7,62 см x 0,152 см). Температурный профиль соэкструзионной матрицы был установлен в пределах от приблизительно 400°F до 420°F (204 - 216 °C). Экструдированную многослойную первичную трубу охлаждали путем обрызгивания ненагретой водопроводной водой (приблизительно 12-24°C).

Охлажденную первичную трубу сплющивали, пропуская через пару прижимных валков, скорость вращения которых контролируется с целью обжатия первичной трубы для регулирования окружности трубы или ее ширины на плоскости. В пределах 1-3 была получена расплюснутая труба с шириной на плоскости около 3 дюймов (7,62 см) и толщиной около 21 мила (0,0533 см). Охлажденную расплюснутую первичную трубу нагревали повторно, двусосно растягивали и охлаждали.

Охлажденную пленку расплющивали и двусосно растянутую и двусосно ориентированную пленку наматывали на бобину. В направлении обработки (M.D.) коэффициент вытяжки или ориентации составил приблизительно 3,75, а в поперечном направлении (M.D.) коэффициент раздува или ориентации составил около 3,0 для всех пленок. Точка вытяжки или температура ориентации была ниже преимущественной температуры плавления каждого ориентируемого слоя и выше температуры стеклования этого слоя.

Температуру точки вытяжки, скорость нагрева и охлаждения пузыря и коэффициенты ориентации обычно регулируют таким образом, чтобы максимизировать стабильность пузыря наряду с производительностью для получения нужной степени растяжения или ориентации. Полученные в примерах 1-3 пленки были двусосно ориентированными и имели превосходный внешний вид. После ориентации эти пленки подвергли облучению электронным лучом с интенсивностью 3,3 Мрад в соответствии с хорошо известными способами сшивания, в особенности внутреннего и наружного полимерных слоев.

Во всех примерах 1-3 внутренний слой (который был внутренней поверхностью трубчатой пленки) состоит на 100% по весу из сополимера этиленвинилацетата с содержанием винилацетата 10,5%, плотностью 0,934 г/куб.см, индексом расплава 0,3 град/10 мин, который составляет в промышленных масштабах под товарным знаком LD701 фирма "Exxon Chemical Company", Хьюстон, шт. Техас, США.

Наружный слой в примерах 1-3 (который является наружной поверхностью трубы) также содержит тот же EVA, что и внутренний слой, но в качестве компонента смеси. В примерах 1 и 2 76% сополимера EVA были

смешаны с 20% полиэтилена очень низкой плотности, предлагаемого "Dow Chemical Company" Мидленд, шт. Мичиган, США под товарным знаком Attane XU 61520.01, который является сополимером этилена и октена-1 с индексом расплава около 0,5 град/мин и плотностью около 0,912 г/куб.см, с температурой размягчения 95 °C и температурой плавления около 123 °C. Кроме того, в смеси наружного слоя EVA и VLDPE присутствует 4% по весу фторэластомерной технологической добавки, которую поставляет под товарным знаком Ampacet 100031 фирма "Ampacet Corp", Территаун, шт. Нью Йорк, США. Наружный слой из примера 3 был подобен этому слою из примеров 1 и 2, но содержал 44,3% упомянутого выше VLDPE; 36,3% сополимера EVA, 4,4% технологической добавки и в качестве дополнительной составляющей содержал 15% сополимера этилен альфа-олефина пластмассового типа, который, как полагают, является сополимером этилен бутен-1, с температурой плавления 71 °C, который поставляет под товарным знаком Tafmer A-1085 фирма "Mitsui Petrochemical Industries", Токио, Япония.

В примерах 1 и 2 первые адгезивные слои представлены идентичными смесями из 30% того же сополимера EVA, который использован во внутреннем слое с 40% полиэтилена с очень низкой плотностью, который является сополимером этилена и сополимером октена-1 с плотностью около 0,912 г/куб. см, индексом расплава около 0,5 град/мин, который поставляет под товарным знаком Attane XU 61509.32 фирмой "Dow Chemical Company", Мидленд, шт. Мичиган, США. Первый адгезивный слой в дополнение к указанным 30% EVA и 40% VLDPE содержит 30% экструдированной смолы связующего слоя на основе модифицированного ангидридом линейного полиэтилена низкой плотности, имеющей следующие объявленные свойства: плотность 0,925 г/куб.см, индекс расплава 2,0 град/мин, температура плавления около 125 °C, температура размягчения около 102 °C и поставляемой под товарным знаком Plexar PX360 фирмой "Quantum Chemical Corporation", Цинциннати, шт. Огайо, США. Второй адгезивный слой в каждом из примеров 1 и 2 идентичен соответствующему первому адгезивному слою. В примере 3 первой и второй адгезивные слои также были смесью тех же трех компонентов, которые использовались в примерах 1 и 2, но в иных пропорциях. В примере 3 первый и второй адгезивные слои содержат идентичные смеси из 52,2% VLDPE, 17,5% EVA и 30% модифицированных ангидридом смол LLDPE.

В примере 1 срединный слой представлен смесью омыленного сополимера этиленвинилацетата (EVON) с нейлоном в весовой пропорции 80:20. Предварительная смесь была получена путем смешивания 80% EVON с 20% нейлона. Эта предварительно приготовленная смесь была загружена в бункер экструдера для экструдирования срединного слоя. EVON был представлен выпускаемым в промышленных масштабах фирмой "Eval Company of America", Лисли, шт. Иллинойс, США сополимером под товарным знаком EVAL G 110A, имеющим объявленное содержание этилена 48% по весу, индекс расплава 14 град/мин и температуру

плавления 158 °C. Нейлоном служил поставляемый в промышленных масштабах фирмой "Allied Chemical Company" под товарным знаком Capron Xtraform XPN 1539 сополимер нейлона 6/66, имеющий объявленное содержание нейлона 6, равное 85 молярным %, и нейлона 66, равное 15 молярным %, при температуре плавления DSC около 195 °C и плотности 1,13 г/куб.см.

В примерах 2 и 3 составляющие срединного слоя были теми же, что и в примере 1, однако при ином относительном содержании. В примере 2 60% EVON смешивали с 40% сополимера нейлона 6/66. В примере 3 30% EVON смешивали с 70% сополимера нейлона 6/66.

Сравнительные примеры 3-6 не являются предметом настоящего изобретения, но служат примерами применявшихся до сих пор промышленных пленок, использовавшихся для упаковки сыра. Сравнительная пленка из примера 4 является четырехслойной пленкой структуры EVA/EVA/PDVC/EVA, в то время как сравнительные примеры 5 и 6 представлены трехслойными пленками, причем пленка из примера 5 имеет структуру EVA /смесь нейлон:EVON/ иономер, а пленка из примера 6 имеет структуру иономер/полиэтилен/нейлон. Пленки из всех этих сравнительных примеров являются термоусадочными.

Составы слоев из примеров 1-6 указаны в табл. 1. Физические свойства пленок из примеров 1-6 были измерены и приведены в таблицах 2 и 3.

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что пленки, являющиеся предметом настоящего изобретения, обладают хорошими физическими свойствами. Прочность на растяжение в примерах 1-3 для изобретения сравнима с выпускаемыми промышленностью пленками для упаковки сыра из сравнительного примера 4. Хотя пленка из сравнительного примера 6 прочнее пленок из примеров 1-3, все пленки, являющиеся предметом изобретения, обладают превосходной прочностью, достаточной для многих сфер применения, включая упаковку пищевых продуктов, в том числе сыры. Относительное удлинение до момента разрушения пленок на примеров 1-3 близко к указанным для пленки, сходной со сравнительным примером 4, и ниже значений, указанных для пленок из сравнительных примеров 5 и 6. Для упаковки таких изделий, как сыры указанное удлинение до момента разрушения пленок, являющихся предметом изобретения, обеспечивает очень хорошую растягиваемость, достаточную для того, чтобы выдерживать любое растягивание, возникающее в типичных условиях упаковки и обработки.

Показатели усадки в примерах 1-3 очень хороши, в особенности в отношении пленки, которая содержит EVON. Все показатели для поперечного направления близки к 50% при 90 °C, а усадка при более низких температурах 85 °C и 80 °C во всех случаях превышает усадку при температуре 90 °C в сравнительном примере 5. Хотя показатели усадки в примере 5 не измеряли при более низкой температуре, на основании имеющегося опыта можно предполагать, что они должны быть меньше значений,

полученных при более высоких температурах. Поэтому пленки, являющиеся предметом настоящего изобретения, могут иметь более высокие показатели усадки, которые могут превышать 20% в любом или обоих направлениях при 90 °C и предпочтительно могут превышать 30%. В примерах 1-3 измеренные значения превышают 35% и в направлении обработки, а также в поперечном направлении. Большая усадка, в особенности при температуре 90°C или ниже, является преимуществом при упаковке таких изделий, как твердый или полутвердый сыр, обеспечивающим тесный контакт между пленкой и поверхностью упакованного изделия, что предупреждает или уменьшает вероятность появления повреждений, которые могут быть вызваны контактом с кислородом или перемещением изделия внутри упаковки. Еще одним преимуществом изобретения по сравнению с существующей пленкой из примера 5, содержащей EVON, является возможность получения хороших показателей усадки при более низких температурах, что позволяет использовать процесс усадки, требующий меньших затрат энергии. Возможно это имеет большее значение в случаях, когда пакуемое изделие является пищевым продуктом, поскольку низкотемпературная усадка уменьшает воздействие на пищевой продукт высоких температур, которые могут вызвать ухудшение вкусовых качеств и/или способствовать нежелательному развитию патогенных микробов, включая бактерии или плесени.

Неограниченные показатели усадки были получены также для примеров реализации изобретения при очень высокой температуре 220°F (104°C). В примере 1 показатель усадки составил при температуре 220°F (104 °C) 54% в направлении обработки (MD) и 53% в поперечном направлении (TD). В примере 2 соответствующие значения при температуре 104°C составили 57% MD/52% TD, а в примере 2 показатели усадки при температуре 104°C равнялись 53% MD/53% TD.

Кроме того, усилия усадки, приведенные для примеров 1-3, в особенности остаточные усилия усадки, находятся на уровне, нужном для удержания пленки в тесном соприкосновении с упакованным изделием не только во время возможной обработки после упаковывания, например пастеризации, но и при комнатной температуре. Остаточное усилие усадки при комнатной температуре важно, например, при вскрытии упаковки, когда один конец оказывается открытым, неблагоприятному воздействию окружающей среды. Пленки и пакеты с большим остаточным усилием усадки, соответствующим значениям, показанным для примеров 1-3 реализации настоящего изобретения, сохраняют тесный контакт между пленкой и изделием даже после вскрытия. Измеренные значения для примеров 1-3 показывают, что пленка должна оставаться в тесном контакте с упакованным изделием и продолжать сохранять свои защитные функции. Например, когда упакованное изделие является сыром, тесный контакт с пленкой после нарушения герметичности упаковки снизит потери влаги

(и, соответственно, потерю веса) и сведет к минимуму рост аэробных организмов, включая плесени. Рост нежелательных плесеней влечет за собой нежелательные потери, поскольку заплесневевшие части обычно обрезают и выбрасывают, в то время как потери влаги ведут к появлению засохших частей с нежелательной текстурой, которые могут настолько затвердеть, что и в этом случае части сыра приходится обрезать и выбрасывать. Конечно, открытость поверхности сыра атмосферному воздействию (как часто бывает при использовании безусадочной пленки или пленки с незначительной остаточной усадкой или без нее) может способствовать приобретению сыром неподходящего вкуса или запаха.

Если обратиться теперь к составам пленок, перечисленным в табл. 1, и к характеристикам и результатам испытаний, приведенным в табл. 3, то можно видеть, что уменьшение доли EVON и увеличение доли нейлона в смеси срединного слоя ведет к получению пленок, обладающих более высокой проницаемостью для таких газов, как углекислый газ и кислород. Проницаемость для углекислого газа измеряли при 5 °C и 20 °C, причем более низкая температура соответствовала типичной температуре холодильников для хранения пищевых продуктов, таких как сыр. Преимущество заключается в том, что проницаемость для кислорода пленок из примеров 1-3, являющихся предметом изобретения, гораздо ниже проницаемости для кислорода сравнительной пленки из примера 4, включающей хлоросодержащий барьерный слой из поливинилдихлорида, а также значительно ниже, чем проницаемость для кислорода у сравнительной пленки из примера 6, барьерные свойства которой, как полагают, определяются наружным нейлоновым слоем. Обычно EVA, полиэтилен и иономерные смолы не относят к числу обладающих барьерными для газов свойствами полимеров и считают хорошо проницаемыми как для кислорода, так и для двуокиси углерода. Во всех примерах слоями, контролирующими газопроницаемость, считаются слои, содержащие PVDC, EVON и/или нейлон. Интересно отметить, что пленка из примера 5 обладает проницаемостью для кислорода, близкой к измеренной для пленки из примера 3, являющейся предметом настоящего изобретения.

Пленки из примеров 1-3, являющиеся предметом настоящего изобретения, все обладают проницаемостью для углекислого газа при 1 атмосфере в течение 24 часов и относительной плотности 0%, которая составила по меньшей мере 100 куб. см/кв. м при 5°C и по меньшей мере 250 куб. см/кв. м при 20°C. В примерах 1-3 наибольшая проницаемость для углекислого газа пленки, являющейся предметом настоящего изобретения (пример 3), составила по меньшей мере 400 куб. см/кв. м при 5°C и по меньшей мере 900 куб. см/кв. м при 20°C (в обоих случаях в течение 24 часов, при 1 атмосфере и относительной влажности 0%). Проницаемость пленки из примера 2 для углекислого газа составила по меньшей мере около 200 куб. см/кв. м при 5°C и по меньшей

мере 450 куб. см/кв. м при 20°C (в обоих случаях в течение 24 часов, при 1 атмосфере и относительной влажности 0%). Проницаемость пленок из примеров 1-3 для газообразного кислорода при комнатной температуре (около 20-23°C) превышала 50 куб. см/кв. м для всех примеров (1-3) при более чем 75 куб. см/кв. м в примере 2, и более чем 100 куб. см/кв. м для пленки из примера 3, обладающей высокой проницаемостью для углекислого газа (все при 1 атмосфере, относительной влажности 0% и в течение 24 часов). Кроме того, проницаемость для кислорода пленок из всех этих трех примеров (1-3), являющихся предметом настоящего изобретения, во всех случаях была меньше 200 куб. см/кв. м при комнатной температуре (около 20-23°C), 1 атмосфере, относительной влажности 0% и в течение 24 часов.

Срединный слой из смеси нейлона:EVON пленки из сравнительного примера 5 имел толщину приблизительно 0,6-0,7 милей (15-18 мкм) по сравнению с приблизительно 0,07 милей±0,01 (1,8 мкм±0,2) в примерах 1-3. Благодаря этому изобретение позволяет получить эквивалентную преграду для кислорода при толщине барьерного слоя, равной всего 1/10 толщины слоя из сравнительного примера 5. Нейлоновый компонент пленки из примера 5 имеет температуру плавления ($\approx 193^\circ\text{C}$), а компонент EVON имеет температуру плавления ($\approx 172^\circ\text{C}$). Спектрографический анализ показывает, что нейлон является основным компонентом смеси, в то время как EVON, как выяснено, является вспомогательным компонентом.

Кроме того, все являющиеся предметом изобретения пленки из примеров 1-3 обладают гораздо более высокими показателями усадки, чем пленка из примера 5. Пленка из примера 5 включает относительно толстый срединный слой из нейлона и EVON, на долю которого приходится приблизительно 21-24% толщины многослойной пленки. Преимущества настоящего изобретения, выраженные в примере 3, выражаются в использовании экономичного тонкого срединного слоя, обладающего проницаемостью для кислорода, сходной с пленкой из сравнительного примера 5, при гораздо лучших показателях усадки при 90°C, лучших оптических свойствах и более широком диапазоне свариваемости. Пленки из примеров 1 и 2, являющиеся предметом изобретения, также обладают гораздо лучшей гляцевистостью и диапазонами свариваемости, которые гораздо шире соответствующих свойств сравнительной пленки из примера 5. Широкий диапазон свариваемости допускает термическую сварку пленки, являющейся предметом настоящего изобретения, при более высоких температурах и без прогорания, имеющего место на применявшихся до сих пор пленках. Пленки из примеров реализации изобретения обладают также лучшими оптическими свойствами, имеют лучший внешний вид, который выражается показателями глянца. Пленки, являющиеся предметом настоящего изобретения, имеют лучший внешний вид, включая хорошую гляцевистость, слабую

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

матовость наряду с очень хорошей прозрачностью для содержащей EVON пленки. Матовость в сравнительном примере 5 не определяли, поскольку образец содержал краситель, который мог дать высокое значение матовости вне зависимости от истинной матовости пленки в сравнении с образцами прозрачной пленки, являющейся предметом изобретения, которая не содержит дополнительных красителей. Проницаемость для водяных паров пленок из примеров 1-3 близка к значениям для сравнительных примеров 4 и 6, но выше измеренного значения для сравнительного примера 5. Все показатели проницаемости для водяных паров являются приемлемыми для упаковки сыра, и заметных различий в потере веса между примерами в ходе опытов 7-18 не наблюдалось, как будет показано ниже.

Иономер/полиэтилен/нейлоновая пленка из сравнительного примера 6 обладает более высокой проницаемостью для кислорода по сравнению с пленками из примеров 1-3, худшим внешним видом, что подтверждается высоким значением матовости и низкой гляцевистостью, а также нежелательно узким диапазоном свариваемости. В пленке из примера 6 в качестве основного компонента внутреннего завариваемого слоя используется также относительно дорогостоящая иономерная смола.

Пленка из сравнительного примера 4, которая является поставляемой промышленностью и приемлемой пленкой, применяемой для упаковки сыров, также обладает более высокой проницаемостью для кислорода чем пленки, являющиеся предметом изобретения. Эта сравнительная пленка имеет структуру EVA/EVA/PVDC/EVA, включающую хлоросодержащий полимер. В пленках, являющихся предметом настоящего изобретения, отсутствуют хлоросодержащие полимеры, и поэтому они легче поддаются сжиганию или утилизации.

Примеры 7-12

В этих примерах проводилось определение потерь веса, развития плесени и выделения газа сыром типа эмменталь (швейцарским), запечатанным в пакеты, изготовленные из пленок из примеров 1-3, являющихся предметом настоящего изобретения, в сравнении с контрольной барьерной пленкой и двумя предлагаемыми промышленностью пленками для упаковки сыра. Швейцарский сыр выбрали для этих испытаний по той причине, что этот вид сыра, как известно, выделяет большое количество углекислого газа как в процессе старения на сыродельной фабрике, так и после упаковки для отгрузки и продажи. Общеизвестно, что более низкие сорта швейцарского сыра выделяют больше газа, чем более высокие сорта, однако и те, и другие выделяют большие количества углекислого газа в период после старения, когда сыр уже упакован для отправки к покупателям, т. е. в бакалейные магазины, рестораны и такие заведения, как больницы или школы.

Учитывая такую высокую интенсивность выделения углекислого газа, упаковка швейцарского сыра представляет собой трудную задачу получения проницаемой для углекислого газа упаковки. Если упаковочная пленка обладает достаточной проницаемостью для углекислого газа,

позволяющей свести к минимуму, или не допустить раздувания упаковки со швейцарским сыром, то можно считать, что большинство других "дышащих" видов сыра можно упаковывать в эту же пленку, не опасаясь раздувания. Раздувание считается дефектом упаковки, поскольку покупатели склонны рассматривать "дышащие" продукты во вздувшейся упаковке, такие как вздувшиеся упаковки сыра, как низкокачественные и дефектные. Поэтому покупатели считаются менее склонными приобретать такие продукты, несмотря на полноценность упакованного продукта. Поскольку признано, что раздувание является результатом биологической активности, покупатель часто рассматривает его как отрицательный признак даже в тех случаях, когда такая биологическая активность является нормальной характеристикой продукта. Кроме того, при сильном раздувании существует опасение возможности нарушения целостности швов и креплений упаковки. Наряду с этим раздувание отделяет пленку от поверхностей упакованного пищевого продукта, что способствует развитию плесени в присутствии кислорода. Швейцарский сыр может быть изготовлен с использованием различных сыродельческих процессов, и способ, примененный при изготовлении швейцарского сыра, не должен рассматриваться как ограничивающий фактор для настоящего изобретения, которое предлагает изобретенную пленку и ее использование в качестве упаковки для сыра. Обычные заквасочные культуры могут включать *Lactobacillus bulgaricus*, *Streptococcus thermophilus* и *Propionibacter shermanii*. Подходящий способ изготовления сыра типа швейцарского описан в патенте США N 2494636. Примером 7 представлена контрольная пленка (не связанная с изобретением), представляющая собой преграду для кислорода, термоусадочная, термосвариваемая, многослойная с внутренним слоем из EVA, срединным слоем из пластифицированного сополимера винилдиенхлорида и наружным слоем из смеси приблизительно 20% VLDPE, 76% EVA и 4% технологической добавки. Пример 8 был сравнительным примером (не связанным с изобретением) поставляемой промышленностью пленки для упаковки сыра с внутренним слоем из EVA, наружным слоем, сходным с описанным выше для примера 7, и срединным слоем из сополимера винилдиенхлорида, как в примере 7, но содержащим примерно в два раза больше пластификатора для увеличения газопроницаемости.

Пример 9 был сравнительным примером (не связанным с изобретением) поставляемой промышленностью пленки для упаковки сыра, применяемой в широких масштабах для упаковки швейцарского сыра для розничной торговли. Пленки из примера 9 сходна по составу слоев и строению с пленкой из примера 4 в табл. 3 и, кроме того, имеет свойства, подобные указанным выше для примера 4. Примеры 10-12 были примерами реализации изобретения и представлены пакетами, изготовленными из пленок, соответствующими описанным выше в примерах 1-3 соответственно. Пакеты из

примеров 7-12 были разделены на две идентичных группы для упаковки двух различных сортов сыра. Вторая группа обозначена номерами 13-18, причем пленка, использованная в примере 13, соответствует пленке, использованной в примере 7, а пленка 14 соответствует пленке 8 и так далее до конца, с пленкой 18, соответствующей пленке 12.

В примерах 7-18 в различные пленки упаковывали созревший твердый сыр (швейцарский), изготовленный и упакованный в соответствии со следующим описанием.

Приготовили сырную массу, пригодную для изготовления сыра типа швейцарского, используя заквасочную культуру бактерий *Lactobacillus bulgaricus* в молоке. Из сырной массы формовали блоки весом по 100 фунтов (45,5 кг), которые в течение 24 часов выдерживали в чанах. Затем с целью снижения pH сыра добавили рассол и выдерживали при температуре около 45°F (7 °C) еще 24 часа (в рассол внесли также антимикозную добавку. Блоки сыра с заданным pH поместили затем в пакеты с низкой газопроницаемостью, откачали из них воздух и заварили термической сваркой. Эти пакеты считаются безусадочными пакетами с образующим преграду для кислорода слоем из сополимера винилдиенхлорида с низкой газопроницаемостью, например очень низкой проницаемостью для кислорода (менее 15 куб. см/кв. м). Упакованные блоки выдерживали при температуре около 41°F (5 °C) в течение 12 суток, а затем дополнительно выдерживали в течение 20-24 суток при температуре около 72-74°F (22-23 °C). После этого сыры сортировали согласно висконсинской системе сортировки и подвергли дальнейшему дозреванию в течение 12-28 суток при температуре около 34-36°F (1-2°C).

После указанного созревания при низкой температуре блоки по 100 фунтов (45,4 кг) разрезали на блоки весом 2-18 фунтов (0,9-8,1 кг), снова рассортировали и упаковали в испытательные пакеты из примеров 7-18. В примерах 7-12 рассматриваются упаковки со швейцарским сыром сорта А, причем сыр был подвергнут сортировке согласно стандартам, принятым штатом Висконсин, США. В примерах 13-18 рассматривается идентичная группа пакетов, соответствующих использовавшимся в примерах 7-12, и эти пакеты использованы для упаковки швейцарского сыра сорта С.

Обычно из каждого блока весом 100 фунтов для упаковки для розничной продажи вырезают блоки весом от семи до десяти фунтов (3,1-4,0 кг), однако в данных примерах сыр нарезают таким образом, чтобы он соответствовал различным размерам испытываемых пакетов из примеров 7-18. Сыры упаковывали, помещая каждый сыр (который перед упаковкой выдерживали при температуре около 36°F (2°C) в испытательный пакет, из которого затем откачивали воздух, закрывали зажимами и в течение нескольких секунд пропускали через усадочный туннель, настроенный на температуру 202°F (94°C), чтобы добиться усадки пленки вокруг упакованного сыра. Затем упакованные сыры переправили с сыродельной фабрики на испытательный

участок, где через сутки после упаковки провели оценку газовыделения и микробиологической активности. После этой первоначальной оценки упакованные сыры хранили при температуре около 34°F (1°C) и провели повторную оценку через 27 дней и через 63 дня.

Результаты оценок приведены в таблицах 4 и 5.

Приведенные в табл. 4 и 5 результаты испытаний на газовыделение показывают, что все упаковки сыра, изготовленные согласно настоящему изобретению, обладают превосходной проницаемостью для углекислого газа по сравнению с контрольной барьерной пленкой из примеров 7 и 13, а также сравнительными промышленными пленками для сыра из примеров 8, 9, 14 и 15, в которых применяется срединный слой из пластифицированного PVDC. Наиболее проницаемой оказалась пленка из примеров 12 и 18, у которой средний показатель оставался на уровне 3 и ниже после оценки на 63-й день, показывая, что пленка хорошо проницаема для углекислого газа и остается хорошо приставшей к углам, ребрам и большим участкам плоских поверхностей. Эта высокая газопроницаемость, продемонстрированная в отношении швейцарского сыра сорта А и сорта С, показывает превосходные характеристики пленки из примеров 12 и 18, являющейся предметом настоящего изобретения, и ее пригодность для упаковки сыров с высокой интенсивностью газовыделения, включая "дышащие" твердые сыры и сыры типа тех, которые указаны в табл. А в числе обладающих высокой проницаемостью для углекислого газа. Упаковки сыра согласно настоящему изобретению из примеров 10, 11, 16 и 17 показывают такую же проницаемость, как и обнаруженная в выпускаемых промышленностью пленках с определяющими газопроницаемостью слоями из PVDC, и эти пленки, являющиеся предметом настоящего изобретения, хорошо подходят для упаковки полутвердых "дышащих" сыров с низкой или средней проницаемостью для углекислого газа, таких как перечисленные под этим заголовком в табл. А.

Во всех примерах 7-18 не наблюдалось значительных в коммерческих масштабах потерь веса как за 27 дней после упаковки, так и при оценке через 63 дня после упаковки. Сыры подвергали также визуальному осмотру на предмет развития плесени, причем ни на одном из образцов из примеров 7-18 ее не наблюдалось ни при осмотре на 27 день, ни при осмотре на 63 день. Это показывает, что пленки, являющиеся предметом настоящего изобретения, имеют столь же высокие рабочие характеристики, как и применяемые пленки с PVDC, в отношении потери веса и развития плесени за период испытаний.

Полагают, что пленка, являющаяся предметом настоящего изобретения, может быть удачно применена для упаковки и иных, чем сыры, пищевых продуктов, например фруктов или овощей. В этом отношении сочетание хороших показателей непроницаемости для водяных паров с газопроницаемостью может оказаться желательным для упаковки фруктов и овощей. Другим направлением применения

может быть упаковка свежесрезанных цветов или использование в качестве парниковой пленки. Кроме того, возможно промышленное применение в качестве пленки, совместимой с окружающей средой.

Примеры 19-21

Пятислойные трубчатые пленки, обозначенные здесь как примеры 19-21, были изготовлены процессом двухосной ориентации растяжением. Этот процесс подобен описанному выше для изготовления пленок из примеров 1-3, однако эти пленки не подвергли облучению.

Эти примеры демонстрируют эффект изменения выраженного в молярных процентах содержания этилена в компоненте EVOH смеси срединного слоя. Во всех примерах, приведенных ниже, применяли смесь срединного слоя из 80% по весу EVOH и 20% по весу сополимера нейлона 6/66. В примере 19 изобретения использовали EVOH с содержанием этилена, равным 48 молярным %, в то время как в примерах 20 и 21 соответственно были применены сополимеры EVOH с содержанием этилена 44 и 38 молярных %.

Пленка из примера 19 имеет внутренний термосвариваемый слой, состоящий на 100% по весу из сополимера этиленвинилацетата, который поставляет Union Carbide Corporation (UCC), Данбери, шт. Коннектикут, США под товарным знаком DQDA 6833. Этот сополимер EVA включает около 10 весовых % винилацетата, имеет температуру плавления около 98°C (измеренную способом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и объявленный индекс расплава 0,25 г/10 мин. Та же смола EVA была также применена в количестве 76,5% в составе смеси, образующей наружный слой.

В дополнение к EVA смесь наружного слоя содержит 19,1% полиэтилена очень низкой плотности (VLDPE), который UCC поставляет под товарным знаком DEFD 1192, и 4,4% технологической добавки. VLDPE был этилен-бутен-1-гексен-1-терполимером с объявленной плотностью 0,912 г/ку.см, индексом расплава 0,19 г/10 мин и температурой плавления (по DSC) около 122°C.

Внутренний и наружный слои соединены с противоположными сторонами срединного слоя (который состоит из смеси EVOH и нейлона) промежуточными адгезивными слоями идентичного состава. Оба адгезивных слоя состоят из смеси 53% указанного выше VLDPE с 17% указанного выше EVA и 30% адгезивной или связующей смолы, которую поставляет в промышленных масштабах Quantum Chemical Corporation, Цинциннати, шт. Огайо, США, под товарным знаком Plexar 3741. Этот адгезивный материал Plexar 3741 считается модифицированным ангидридом сополимером этилена, включающим основную смолу в составе этилен-бутен-1 линейного полиэтилена низкой плотности. Адгезивная смола имеет объявленный индекс расплава 1,5 град/мин при 190°C по ASTM D-1238 и температуру плавления около 120°C.

Срединный слой определяет проницаемость пленки для таких газов как кислород и углекислый газ. Срединный слой содержит 80 весовых % сополимера этиленвинилового спирта (EVOH), который

поставляет EVAL Company of America (EVALCA) из Лисли, шт. Иллинойс, США под товарным знаком EVAL G 156. У этой смолы EVON EVALG156 содержание этилена составляет 48 молярных %, индекс расплава равен 6,4 град/мин и температура плавления равна приблизительно 158°C. С EVON в срединном слое смешано 20% по весу сополимера нейлона 6/66, поставляемого Allied-Signal, Inc из Морристауна, Нью-Джерси, США под товарным знаком Capron Xtraform 1539 (далее "1539"). Этот сополимер нейлона 6/66 1539 имел объявленное содержание нейлона 6 в 85 молярных %, нейлона 66 - 15 молярных % при температуре плавления сополимера по DSC около 195°C. Эта пленка из примера 19, являющаяся предметом настоящего изобретения, имеет пятислойную структуру, которую, если считать слои, содержащие смолу Plexar адгезивными (Ad) слоями, можно в общем обозначить как 100% EVA/Ad/80% EVON: 20% нейлона/ Ad/76,5% EVA: 19,1% VLDPE: 4,4% технологической добавки. Слой из 100% EVA является внутренним слоем трубчатой пленки. Эта пленка имеет следующее соотношение толщины слоев: 65%/ 3%/ 3%/ 3%/ 26%, причем внутренний слой является наиболее толстым слоем. Пленка из примера 19 имела толщину около 2,65 милей (67 мкм) при толщине срединного слоя около 0,08 милей (2 мкм).

В примерах 20 и 21 внутренний и наружный слои представлены идентичными смесями из: 70,6% VLDPE (DEFD 1192); 25% EVA (DQDA 6833) и 4,4% технологической добавки. Эти компоненты более полно описаны выше в связи с примером 19. Промежуточные адгезивные слои были представлены идентичными смесями из: 52,5% VLDPE (XU 61509.32); 30% адгезина (Plexar 3779) и 17,5% EVA (DQDA 6833). Этот VLDPE (XU 61509.32) был сополимером этилен-октен-1, с объявленной плотностью 0,912 г/ка. см, индексом расплава 0,5 град/мин и температурой плавления около 123°C, который поставляется Dow Chemical Company под товарным знаком ATTANE XU 61509.32. Адгезивная смола (Plexar 3779) считается модифицированным ангидридом сополимера линейного полиэтилена низкой плотности этилен-гексен-1, который поставляется Quantum Chemical Corporation под товарным знаком Plexar 3779. Адгезивная смола имеет объявленную температуру плавления около 120 °C и индекс расплава 0,8 град/мин. Срединные слои в примерах 20 и 21 оба представлены смесями в пропорции 80:20 EVON:сополимер нейлона 6/66. Сополимер нейлона - тот же, что и примененный в примере 19. Сополимер EVON, использованный в примере 20, имел объявленное содержание этилена около 44 молярных %, температуру плавления около 165°C и индекс расплава 3,5 град/мин при 210 °C, и поставляется Nippon Synthetic Chemical Industry Co. (далее "Nippon") под товарным знаком Soamol 4403. Сополимер EVON, использованный в примере 21, имел объявленное содержание этилена 38 молярных %, температуру плавления около 173°C, индекс расплава 8 град/мин при 210°C и поставлялся Nippon под товарным знаком Soamol 3808. Пленки из примеров 20 и 21

имели сходные с примером 19 пропорции соотношения толщин слоев. Различные характеристики пленок из примеров 19-21 измерены и приведены ниже в таблице 6.

5 Что касается табл. 6, то проницаемость для кислорода каждой пленки из примеров 19-21 определялась срединным слоем каждой пленки. Каждый срединный слой содержал смесь нейлона и EVON при разном содержании этилена в EVON в каждом примере. Пленка из примера 19 (содержание этилена 48 молярных %) обладает высокой газопроницаемостью по сравнению с пленками из примеров 20 (содержание этилена 44 молярных %) и 21 (содержание этилена 38 молярных %), как показывает проницаемость для кислорода при комнатной температуре. Проницаемость для углекислого газа пленки из примера 19 должна быть больше проницаемости для кислорода, что следует из отношения, установленного выше в примерах 1-3, которое показывает, что проницаемость пленок, являющихся предметом настоящего изобретения, для углекислого газа при одинаковых условиях выше проницаемости для кислорода (обычно приблизительно в 4-11 раз). Поэтому более высокая проницаемость для кислорода должна указывать, что пленка из примера 19 может успешно применяться для упаковки "дышащих" пищевых продуктов, таких как сыр. В отличие от этого пленки из примеров 20 и 21 обладают гораздо меньшей проницаемостью для кислорода (<40 куб. см/кв. м за 24 часа при 1 атмосфере, относительной влажности 0% и при комнатной температуре) при уменьшении проницаемости кислорода при соответствующем уменьшении содержания этилена. Пленка из примера 21 является серьезным препятствием для кислорода, в то время как пленка из примера 20 является барьерным слоем для кислорода. Пленка из примера 19, являющаяся предметом настоящего изобретения, проницаема для кислорода при указанных условиях, однако при охлаждении и низкой влажности она будет обладать более низкой проницаемостью для кислорода при сохранении высокой проницаемости для углекислого газа, что делает такую пленку вполне пригодной для упаковки "дышащего" сыра, как показано далее в следующих примерах.

Недостатком является то, что газонепроницаемость пленок со срединным слоем из компонента EVON с содержанием этилена менее 48 молярных процентов (или температурой плавления более 158 °C) слишком велика, чтобы получить нужную проницаемость для углекислого газа для упаковки "дышащих" изделий, требующих пленки с высокой проницаемостью для углекислого газа. Однако смолы EVON с содержанием этилена менее 48 молярных % и всего 38 молярных % (или температурой плавления более 158 °C или целых 175°C) могут смешиваться с большим количеством полимера нейлона с доведением доли нейлона по весу до 70% с целью получения пленки с достаточной степенью проницаемости для упаковки изделий, "выдыхающих" углекислый газ в небольших или средних объемах, таких как гоуда, эдамер и бутеркейз. Кроме того, как показано в табл. 6, пленка из примера 19 обладает более

высокими показателями усадки, что отчасти связано с высоким содержанием этилена в EVON, температура плавления которого ниже чем у сополимера EVON, используемого в примерах 20 и 21. Температура плавления EVON, составляющая от 164°C до 173-175°C в примерах 20 и 21 соответственно, значительно превышает этот показатель для PVDC, который широко используют вместе с пластификатором в качестве барьерного или контролирующего газопроницаемость слоя в термоусадочной пленке для упаковки сыра: температура плавления сополимеров винилдиенхлорида составляет коло 148-150 °C. Полимеры EVON с более высокой температурой плавления являются относительно жесткими и негибкими при значительно более низкой годности к ориентации для ориентирования растяжением в общем более легкоплавких компонентов промежуточных адгезивных слоев и внутреннего и наружного слоев, в которых часто используют такие полимеры, как EVA и различные полиэтилены и сополимеры этилен-альфа-олефин. Поэтому в составе настоящего изобретения может удачно использоваться очень тонкий, но сплошной срединный слой, содержащий EVON, толщина которого составляет менее 10% от суммарной толщины пленки, чтобы облегчить ориентацию с упомянутыми выше полимерами без необходимости в слишком толстых адгезивных слоях (>10% от толщины многослойной пленки) или наружном слое, большая часть, входящая в состав которого, полимеров представлена тугоплавкими полимерами, такими как сополимеры полипропилена, пропиленэтилена, и получить пленки с относительно высокими показателями усадки.

Кроме того, в примере 19 показано, что предпочтительные варианты реализации изобретения могут с успехом использовать EVON с более низкой температурой плавления в сочетании с сополимером нейлона 6/66 для облегчения ориентации многослойной пленки, включающей такие полимеры, как EVA, температура плавления которых значительно ниже температуры плавления EVON, получая пленки с относительно более высокими показателями усадки и высокие показатели усадки при низких температурах по сравнению с пленками, изготовленными с использованием полимеров EVON с температурой плавления выше 158°C. Пленка из примера 19 имеет превосходные показатели усадки при низкой температуре, равные по меньшей мере 25% по меньшей мере в одном или в обоих: машинном и поперечном направлениях, и не только при 90°C, но и при 80°C. Значения для MD/TD, равные 40/49 при 90°C, превышают 25% и больше наилучших значений, измеренных для примеров 20 и 21, которые также демонстрируют при 90°C показатели усадки 20-30%.

Пленка из примера 19, являющаяся предметом изобретения, демонстрирует также хорошую прочность на растяжение и обладает очень хорошими оптическими свойствами при нужной гляцевитости и низком значении матовости. Матовость пленки очень низка и составляет около 1,0% при гляцевитости более 90. Хотя данные об

этом и не приведены в табл. 6, для всех пленок измеряли сопротивление прокалыванию, и все пленки обладали высоким сопротивлением прокалыванию, что показывает, что эти пленки можно также успешно применять для усадочных промышленных упаковок, обладающих устойчивостью к прокалыванию.

Примеры 22-27

Пример 22 является сравнительным примером (не являющимся предметом изобретения) поставляемой промышленностью термоусадочной пленки с высокой проницаемостью для углекислого газа, применяемой для упаковки "дышащих" сыров. Эта пленка имеет форму пакета и обладает трехслойной структурой из EVA/PVDC/EVA при толщине отдельных слоев 1,3/0,1/0,6-0,6, причем более толстый слой EVA является слоем внутренней поверхности пакета. Слой PVDC был слоем, контролирующим газопередачу (проницаемость) и подвергнут достаточной пластификации, чтобы получить пленку с высокой проницаемостью для углекислого газа и кислорода. Физические характеристики пленки измерили и представили ниже в табл. 7. Из результатов, представленных в табл. 7, можно видеть, что пленка из примера 22 обладает очень высокой проницаемостью для углекислого газа и подходит для упаковки изделий, для которых требуется высокая проницаемость для углекислого газа. Кроме того, показатели усадки при 90°C и 80°C очень хороши. Недостатком пленки являются очень плохие оптические свойства, при высокой мутности и слабой гляцевитости. Еще одним недостатком пленки является присутствие в ней хлоросодержащего полимера, PVDC, который с трудом поддается утилизации сжиганию.

В примерах 23-26 приведены двухосно-растянутые трубчатые, термоусадочные пленки, изготовленные процессом, сходным с использованным в примерах 1-3 выше, однако эти пленки не подвергали облучению. Первый наружный слой, который был внутренним поверхностным слоем трубы, в каждом случае состоял из 100% EVA (DQDA 6833); второй наружный слой (наружный защитный поверхностный слой трубы) состоял из смеси 66% того же самого EVA с 30% трехзвенного полимера VLDPE (DEFD 1192) и 4% технологической добавки (Amracel 10003); первый и второй адгезивные слои идентичны по составу и состоят из смеси: 40% EVA (6833), 30% VLDPE (1192) и 30% адгезивной смолы (Plexar PX169); все срединные слои состоят из сополимера EVON, который поставляет фирма EVALCA под товарной маркой G110A, и содержание этилена в котором равно 48 молярным %. Состав срединного слоя варьировался в примерах от 23 до 26 путем примешивания сополимера нейлона 6/66 (1539) и получения состава срединного слоя, включающего от 0 до 70% по весу сополимера нейлона 6/66. Пример 23 был сравнительным примером (не примером реализации изобретения), срединный слой пленки которого на 100% состоял из EVON (G110A). Срединный слой пленки из примера 24, являвшейся предметом изобретения, состоял из 80% EVON и 20% нейлона; в примере 25 он состоял из 60% EVON и 40%

нейлона; и в примере 26, 30% EVON и 70% нейлона. Все пленки были изготовлены в составе первого наружного слоя/адгезивного слоя/срединного слоя/адгезивного слоя/второго наружного слоя при соотношении толщины слоев 63/3/3/3/28. Физические характеристики облученных пленок измерили и привели в табл. 7.

Многослойные пленки из примеров 23-25 имеют типичную толщину между приблизительно 2,2 и 2,5 мильями. Все они имеют хорошие показатели термоусадочности, хорошо подходящие для термоусадочной упаковки разнообразных изделий при температуре 90°C или ниже. Пленки демонстрируют также превосходные оптические свойства, при значительно меньшей матовости и лучшей глянцеваемости, чем измерены для сравнительной промышленной пленки из примера 22, содержащей PVDC. Преимущество заключается в том, что все пленки из примеров 23-26 могут быть легко утилизированы, и могут также сжигаться без образования хлоросодержащих побочных продуктов. Проницаемость для кислорода пленки из примера 23 низка как при комнатной температуре, так и при 5°C, указывая на наличие преграды для газа. Проницаемость для углекислого газа нежелательно низка, чтобы допускать упаковку "выдыхающих" углекислый газ изделий. Пленка из примера 24 обладает проницаемостью для кислорода около 40 куб. см/кв. м при комнатной температуре, однако ее проницаемость для углекислого газа по меньшей мере приблизительно на 20% или более превышает этот показатель у газонепроницаемой для газа пленки из поперечно связанного примера 23. Как было показано ранее в примерах 1-3 (пленки из которых были подвергнуты облучению), чем больше нейлона смешано с сополимером EVON, тем большей получается проницаемость для углекислого газа и кислорода, обеспечивая газопроницаемость. Преимущество заключается в том, что добавление нейлона в значительно большей степени увеличивает проницаемость для углекислого газа, чем для кислорода. Это хотя бы отчасти связано с тем, что проницаемость EVON для углекислого газа значительно выше проницаемости EVON для кислорода. Поэтому проницаемость для углекислого газа можно значительно увеличить, сохраняя при этом проницаемость для кислорода на относительно низком уровне. Иными словами, если умножить большое и малое число на один и тот же множитель, в результате умножения большого числа получится большее произведение. Таким образом различия в проницаемости гораздо больше в случае смесей EVON: нейлон с большей долей нейлона, чем с меньшей его долей. Пленки из примеров 24-26, являющиеся предметом настоящего изобретения, все обладают проницаемостью для кислорода по меньшей мере 10 куб. см/кв. м при 5°C, 1 атмосфере, относительной влажности 0% в течение 24 часов, и соответственно проницаемость для кислорода при комнатной температуре (около 20-23°C) была 39 куб. см/кв.м (около 40 куб. см/кв. м) или более.

В примере 27 использована пятислойная

трубчатая, термоусадочная, не облученная пленка, изготовленная так же, как описано выше относительно пленок из примеров 23-26. Первый наружный слой (внутренний слой трубы) образован EVA (6833, в то время как второй наружный слой включает около 74% первого EVA с содержанием винилацетата около 12 молярных процентов, плотностью около 0,94 г/куб. см и индексом расплава около 0,35 град/мин, который поставляет в промышленных масштабах DuPont под товарным знаком Elvax 3135X, смешанного с приблизительно 23,5% второго EVA с содержанием винилацетата около 4 молярных процентов, плотностью около 0,93 г/куб. см и индексом расплава около 0,25 град/мин, который поставляет в промышленных масштабах Quantum под товарным знаком NA 3507, и дополнительно смешанного с приблизительно 2,5% технологической добавки (Ampacet 100031). Адгезивные слои идентичны и состоят из смеси 70% VLDPE (1192) с 30% по весу адгезивной смолы, которую считают модифицированным ангидридом LLDPE на основе бутен-1 с индексом расплава около 1,5 град/мин при 190°C и температурой плавления около 120 °C. Эту адгезивную смолу поставляет Quantum Corp под товарным знаком Plexar 3741. Срединный слой состоит из смеси 80% по весу EVON (EVALCA G 115) с содержанием этилена около 48 молярных процентов, индексом расплава 14,0 град/мин и температурой плавления 158 °C с 20% нейлона II с объявленной плотностью около 1,04 г/куб. см, который поставляет под товарным знаком Besno фирма Rilsan Corp., которая теперь имеет название Atochem North America Inc., Филадельфия, шт. Пенсильвания, США.

Физические характеристики этой пленки измерили и привели в табл. 7. Можно видеть, что эта пленка обеспечивает проницаемость для кислорода при комнатной температуре, которая указывает на то, что пленка должна иметь хорошую проницаемость для углекислого газа, позволяющую применять пленку для упаковки изделий с сильным выделением углекислого газа. Измеренное значение матовости пленки достаточно низко, и пленка обладает хорошей глянцеваемостью. Однако визуальный осмотр позволяет обнаружить различные полосы и линии, ухудшающие внешний вид пленки. Такая пленка, как в примере 27, годна к работе, но не имеет такого превосходного внешнего вида, который получается у пленок, являющихся предметом настоящего изобретения, в которых использован сополимер нейлона 6/66.

В пленках, пакетах и упаковках, являющихся предметом настоящего изобретения, могут быть также использованы сочетания характеристик, описанные в одном или нескольких пунктах формулы изобретения, включая зависимые пункты, приведенные вслед за настоящим описанием, и не будучи взаимно исключающими, характеристики и ограничения по каждому пункту могут сочетаться с характеристиками или ограничениями любого из других пунктов для дальнейшего описания изобретения.

Приведенные выше примеры служат только для того, чтобы проиллюстрировать изобретение и его преимущества, и они не

должны рассматриваться как ограничительные, поскольку специалистам в данной области должны быть очевидны возможности дальнейших модификаций описанного изобретения, исходя из его положений. Все такие модификации могут входить в рамки изобретения, определяемые следующей формулой изобретения.

Формула изобретения:

1. Многослойная пленка для упаковки сыра, содержащая первый наружный слой, защитный второй наружный слой, срединный слой, представляющий собой смесь сополимеров нейлона и гидролизованного полимера этилена и винилацетата (EVON), а также адгезивные слои, отличающаяся тем, что срединный слой одной своей поверхностью связан с первым адгезивным слоем, расположенным между первым наружным слоем и срединным слоем, а другой своей поверхностью - со вторым адгезивным слоем, расположенным между защитным вторым наружным слоем и срединным слоем, причем срединный слой состоит из 20 - 70 вес.% сополимера нейлона 6/66 и около 30 - 80 вес.% сополимера EVON, имеющего температуру плавления не более 158°C, а толщина срединного слоя составляет от около 1,27 мкм до менее 2,54 мкм.

2. Пленка по п. 1, отличающаяся тем, что толщина срединного слоя составляет 2 - 10% толщины пленки.

3. Пленка по п. 1, отличающаяся тем, что толщина срединного слоя составляет менее 5% толщины пленки.

4. Пленка по п. 1, отличающаяся тем, что толщина каждого слоя из указанных адгезивных слоев составляет не более 10% толщины пленки.

5. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что она имеет коэффициент усадки по меньшей мере 15% при 90°C по меньшей мере в одном направлении.

6. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что она имеет коэффициент усадки по меньшей мере 15% при 90°C как в направлении обработки, так и в поперечном направлении.

7. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что она имеет коэффициент усадки по меньшей мере 20% при 90°C по меньшей мере в одном направлении.

8. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что она имеет коэффициент усадки по меньшей мере 20% при 90°C как в направлении обработки, так и в поперечном направлении.

9. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что она имеет коэффициент усадки по меньшей мере 30% при 90°C по меньшей мере в одном направлении.

10. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что она имеет коэффициент усадки по меньшей мере 30% при 90°C как в направлении обработки, так и в поперечном направлении.

11. Пленка по п. 1, отличающаяся тем, что имеет коэффициент усадки по меньшей мере 35% при 90°C как в направлении обработки, так и в поперечном направлении.

12. Пленка по п. 1, отличающаяся тем, что имеет коэффициент усадки по меньшей мере 20% при 80°C в по меньшей мере одном направлении.

13. Пленка по п. 1, отличающаяся тем, что имеет коэффициент усадки по меньшей мере

20% при 80°C как в направлении обработки, так и в поперечном направлении.

14. Пленка по п. 1, отличающаяся тем, что имеет коэффициент усадки по меньшей мере 30% при 80°C по меньшей мере в одном направлении.

15. Пленка по п. 1, отличающаяся тем, что имеет коэффициент усадки по меньшей мере 25% при 85°C как в направлении обработки, так и в поперечном направлении.

16. Пленка по п. 1, отличающаяся тем, что по меньшей мере один из наружных слоев содержит EVA (сополимер этилена и винилацетата), VLDPE (полиэтилен очень низкой плотности), EAA (сополимер этилена и акриловой кислоты), сополимер этилена и альфа-олефина, по меньшей мере 80% полимерных звеньев которого представлены этиленом, или их смеси.

17. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что по меньшей мере один из адгезивных слоев содержит модифицированный ангидридом полиолефин, смешанный с EVA.

18. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что оба адгезивных слоя содержат модифицированный ангидридом полиолефин, смешанный с EVA.

19. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что по меньшей мере один из адгезивных слоев содержит модифицированный ангидридом полиолефин, смешанный с полиэтиленом.

20. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что оба адгезивных слоя содержат модифицированный ангидридом полиолефин, смешанный с полиэтиленом.

21. Пленка по п. 1, отличающаяся тем, что по меньшей мере один из наружных слоев содержит полипропилен, сополимер пропилена и этилена, иономер, нейлон, полиэтилен, этиленвиниловый сложный эфир, полиолефин, LLDPE (линейный полиэтилен низкой плотности), LMDPE (линейный полиэтилен средней плотности), LDPE (полиэтилен низкой плотности), HDPE (полиэтилен высокой плотности), эластомер, пластиomer или смеси одного или нескольких указанных соединений.

22. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что первый наружный слой является термосвариваемым слоем, причем сополимер EVON срединного слоя имеет содержание этилена не менее 38 мол.%, а проницаемость пленки по кислороду составляет более 40 см³/м² за 24 ч при 1 атм, 0% относительной влажности и при температуре около 23°C.

23. Пленка по п.22, отличающаяся тем, что сополимер EVON срединного слоя имеет содержание этилена по меньшей мере 44 мол. %.

24. Пленка по п.22, отличающаяся тем, что сополимер EVON срединного слоя имеет содержание этилена по меньшей мере 48 мол. %.

25. Пленка по п.22, отличающаяся тем, что она является термоусадочной при 90 °C.

26. Пленка по п.22, отличающаяся тем, что имеет CO₂GTR (проницаемость по углекислому газу) по меньшей мере 250 см³/м² при 1 атм, 20°C и 0% относительной влажности.

27. Пленка по п.22, отличающаяся тем, что имеет CO₂GTR по меньшей мере 100 см³/м² при 1 атм, 5°C и 0% относительной

влажности.

28. Пленка по п.22, отличающаяся тем, что имеет CO_2GTR по меньшей мере 400 $\text{см}^3/\text{м}^2$ за 24 ч при 1 атм, 5°C и 0% относительной влажности.

29. Пленка по п.22, отличающаяся тем, что она имеет значение матовости менее 10%.

30. Пленка по п.22, отличающаяся тем, что она обладает глянцеви́тостью под углом 45° более 65 единиц Н.У.

31. Пленка по п.22, отличающаяся тем, что сополимер нейлона 6/66 имеет температуру плавления около 195°C .

32. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что толщина срединного слоя составляет около 1,52 мкм.

33. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что имеет CO_2GTR (проницаемость по углекислому газу) в интервале между приблизительно 100 и 600 $\text{см}^3/\text{м}^2$ за 24 ч при 1 атм, 5°C и 0% относительной влажности.

34. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что имеет CO_2GTR (проницаемость по углекислому газу) по меньшей мере 100 $\text{см}^3/\text{м}^2$ за 24 ч при 1 атм, 5°C и 0% относительной влажности.

35. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что имеет проницаемость по кислороду не менее 10 $\text{см}^3/\text{м}^2$ за 24 ч при 1 атм, 5°C и 0% относительной влажности.

36. Упаковка из многослойной пленки, выполненная в форме трубы или пакета, характеризующаяся тем, что она выполнена из пленки по любому из пп.1 - 35, причем внутренний поверхностный слой упаковки является первым наружным слоем пленки, а наружный поверхностный слой упаковки является защитным вторым наружным слоем пленки.

37. Способ изготовления многослойной пленки, характеризующийся тем, что предусматривает коэкструдирование в

трубчатой форме, вокруг объема воздуха, расплавленных пластифицированных полимерных смол, включающих первый наружный слой, срединный слой, содержащий смесь 20 - 70 вес.% нейлона II или сополимера нейлона 6/66 и 30 - 80 вес.% гидролизованного сополимера этилена и винилацетата (EVOH) с содержанием этилена 38 мол.% или выше, защитный второй наружный слой, а также первый и второй адгезивные слои, причем первый адгезивный слой расположен между первым наружным слоем и срединным слоем, а второй адгезивный слой расположен между защитным вторым наружным слоем и срединным слоем, с образованием первичной трубы, у которой срединный слой и указанные первый и второй адгезивные слои каждый составляет менее 10% толщины первичной трубы, охлаждение и сплющивание первичной трубы, нагревание первичной трубы до температуры ориентации (волочения), которая ниже преобладающей температуры плавления каждого ориентируемого слоя, при одновременном двухосном растягивании первичной трубы с образованием расширенной, двухосно растянутой вторичной трубы, имеющей непрерывный срединный слой, имеющий толщину менее 2,54 мкм, и быстрое охлаждение растянутой трубы для получения термоусадочной пленки.

38. Способ по п.37, отличающийся тем, что термоусадочную пленку облучают после ее охлаждения.

39. Способ по п.38, отличающийся тем, что интенсивность облучения составляет примерно 2,0 - 5,0 Мрад.

40. Способ по п. 37, отличающийся тем, что первый и второй адгезивные слои имеют толщину менее 5% толщины первичной трубы и непосредственно приклеены к первому и второму наружным слоям соответственно.

41. Способ по п.37, отличающийся тем, что по меньшей мере один из наружных слоев сшивают.

Таблица I

№ приме- ра	Внутренний слой	I-й адгезивный слой	Состав срединного слоя
1	100% EVA	40% VLDPPE 30% EVA 30% модифициро- ванного ан- гидридом	80% EVON 20% нейлон (3%) (0,07 миля) +
2	100% EVA	40% VLDPPE 30% EVA 30% модифициро- ванного ан- гидридом <u>LLDPPE</u>	60% EVON 40% нейлон (3%) (0,03 миля) +
3	100% EVA	52,5% VLDPPE 17,5% EVA 30% модифициро- ванного ан- гидридом <u>LLDPPE</u>	30% EVON 70% нейлон (3%) (0,07 миля) +
4	EVA	EVA	PVDC (5%) (0,1 миля)
5	EAA	--	нейлон:EVON (21-24%) (0,6-0,7 миля)
6	Мономер	--	Полиэтилен

RU 2133702 C1

RU 2133702 C1

Продолжение табл. I

№ примера	2-й адгезивный слой	Наружный слой
I	То же, что и в I-м адгезивном слое	20% VLDPE 76% EVA 4% технологической добавки
2	То же, что и в I-м адгезивном слое	20% VLDPE 76% EVA 4% технологической добавки
3	То же, что и в I-м адгезивном слое	44,3% VLDPE 36,3% EVA 15% пластомера 4% технологической добавки
4	--	EVA
5	--	Иономер
6	--	Нейлон ** (54-59%) (1,3-1,6 мила)

* Толщина срединного слоя приведена сначала в процентах от суммарной толщины многослойной пленки, а затем в абсолютном измеренном значении толщины слоя.

** для примера 6 сообщается наружный слой, поскольку предполагается, что этот слой определяет проницаемость для углекислого газа и кислорода.

+ Расчетное значение

RU 2133702 C1

RU 2133702 C1

Таблица 2

№ при- мера	Средн. тол- щина, милл. (мм)	Ширина по пло- скости (мм)	Относитель- ное удлинение при разрыве, % при комн. температуре МД/ТД	Прочность на растяже- ние Х1000 фунт/кв. дюйм. при комнатной температуре (МПа)	Усадка при 90°C, % МД/ТД
I	2,27 (57,7)	260	I68/I29	9,1/6,7 (63/46)	38/49
2	2,53 (64,3/	337	I37 /I66	9,3/6,7 (64/46)	37/48
3	2,28 (57,9)	267	I57/I25	8,3/7,7 (58/53)	36/4 8
4	2,15 (54,6)	270	206/I08+	8,7/7,1	51/56
5	2,90 (73,7)	219	398/580	6,0/6,4	I6/I2
6	2,41 (61,2)	92	607/804	10,7/9,9	33/I7

RU 2133702 C1

RU 2133702 C1

№ при- мера	Усадка при 85°C. % МД/ТФ	Усадка при 80°C. % МД/ТФ	Усилие усадка	
			при 90°C г/моль (кг/см) МД/ТФ	при комнат- ной темпе- ратуре. г/моль (кг/см) МД/ТФ
I	27/41	22/33	163/147 (64/58)	78/85 (31/33)
2	26/41	19/33	148/122 (58/48)	61/92 (24/36)
3	28/40	21/32	128/157 (50/62)	59/88 (23/35)
4	н. св.	н. св.	н. св.	н. св.
5	н. св.	н. св.	н. св.	н. св.
6	н. св.	н. св.	н. св.	н. св.

+ Приведенные значения относительного удлинения при растяжении и прочности на растяжение относятся к аналогичным образом идентифицированной пленке. Для данного образца пленки эти показатели не измеряли, поскольку полагают, что они имеют сходные значения.

* Примеры I-3 были также испытаны при температуре 220°F (104°C) и имеют неограниченные показатели усадки в процентах 54/53 МД/ТФ для примера I; 57/52 МД/ТФ для при-

мера 2; и 53/53 МЮ/ТЮ для примера 3.

*** Усилие усадки для данного образца пленки не измеряли, однако у пленки аналогичного типа значения усилия усадки МЮ/ТЮ при температуре 90°C составили 125/145 г/миль (49/57 кг/см) и при комнатной температуре 45/45 г/миль (18/18 кг/см).

*** Усилие усадки для данного образца пленки не измеряли, однако у пленки аналогично типа значения усилия усадки МЮ/ТЮ при температуре 90°C составили 40-56/9-21 г/миль (16-22/3,5- 8,3 кг/см) и при комнатной температуре 0/38-68 г/миль (0/15-27 кг/см).

Таблица 3

№ при- мера	Проницае- мость для углекислого газа при 5°C и отно- сительной влажности 0% +	Проницае- мость для уг- лекислого га- за при 20°C и относительной влажности 0%+	Проницаемость для кислорода при комнатной температуре и относительной влажности 0%+	Проницаемость для водяных паров ++
1	105 119*	268 288 *	54 (61) **	25 (53)
2	194 322*	462 752*	81 (61) **	22 (58)
3	481 564*	1110 1260*	167 (56)**	22 (53)
4	н. св.	н. св.	357 (48)	25** (53)
5	н. св.	н. св.	147 (69)	9 (69)
6	н. св.	н. св.	310 (52)	26 (56)

№ при- мера	Мутность %	Глянec под уг- лом 45°	Диапазон напряжений сварочного импульса, В
1	6,7	76	29-49
2	6,7	75	28-48
3	5,1	79	29-46
4	7,4	74	33-50
5	н. св.	24	29-36
6	26,8	43	26-29

+ Проницаемость испытаний пленки для углекислого газа и для кислорода выражена в куб. см на кв.м за 24 часа при I атмосфере. Вместе с проницаемостью для кислорода ниже показателя в скобках приведена толщина пленки в мкм.

++ Проницаемость для водяных паров показана в г/кв. м за 24 часа при температуре 100°F (37,8°C) при нормальном давлении (I атмосфера) с указанием ниже в скобках толщины пленки в мкм.

* При относительной влажности 0% были выполнены два измерения. Показаны оба результата.

** Измеренная толщина пленки на участке испытаний в мкм.

*** Для этой пленки не измеряли проницаемость для водяных паров, однако у пленки аналогичного типа проницаемость составила 25 г/кв. м при толщине пленки 53 мкм.

RU 2133702 C1

RU 2133702 C1

Таблица 4.

Сыр сорта А

№ при- мера	Ширина на пло- скости (мм)	Средняя потеря веса (%) на 27-й день	Средняя потеря веса (%) на 63-й день	Испытания на газовы- деление * № I				
				I-й	27-й	Δ	63-й	Δ
				день	день		день	
7	238	<0,1	<0,1	3,0	6	3	6	0
8	248	<0,1	<0,1	3,0	6	3	7	I
9	249	0,1	0,1	3,5	7	3,5	5	-2
10	264	0,1	0,1	3,0	5	2	5	0
11	335	0,1	0,1	3,0	5	2	4	-I
12	267	0,2	0,2	2,0	3	I	3	0

* Оценивали два комплекта упаковок сыра, и результаты по обоим комплектам представлены отдельно как № I и № 2.

Продолжение табл. 4

Сорт сыра А

№ при- мера	Испытания на газовыделение * № 2				
	I-й	27-й	Δ	63-й	Δ
	день	день		день	
7	3,0	5	2	6	I
8	3,0	7	4	8	I
9	3,5	7	3,5	5	-2
10	3,0	8	3	4	-2
11	3,0	6	3	6	0
12	2,0	2	0	3	0

RU 2133702 C1

RU 2133702 C1

Таблица 5.

Сир сорта Сж

№ при- мера	Ширина на плоскости (мм)	Средняя потеря веса (%) на 27-й день	Средняя потеря веса (%) на 63-й день	Испытания на газовыделение				
				I-й день средн.	δ	27-й день средн.	δ	63-й день средн.
I3	238	0,1	<0,1	2,9	0,8	5,8	1,0	6,0
I4	247	<0,1	0,3	3,3	1,3	5,8	2,1	6,4
I5	249	0,1	0,1	3,5	0,8	6,0	2,5	6,1
I6	264	0,1	0,1	3,4	1,2	5,3	2,5	6,1
I7	335	0,1	0,1	4,4	0,8	6,5	1,6	6,6
I8	267	0,1	0,1 ⁺⁺	3,0	0,3	2,8	1,1	2,0 ^{***}

Продолжение табл. 5

№ при- мера	Проницаемость для углекис- лого газа при 5°С куб.см/кв.мм ^{**}	Проницаемость для кислорода при комнатной температуре куб.см/кв.м ^{***}	Проницаемость для водяных паров + (г/кв.м)
I3	4	I7	8
I4	109	II6	19
I5	90-93	2I7	20
I6	106-II9	54(6I)	25
I7	194-322	8I(6I)	22
I8	48I-564	167/56)	22

 δ - стандартное отклонение

RU 2133702 C1

RU 2133702 C1

* - средняя для 8 упаковок сыра

жж - за 24 часа при I атмосфере и относительной влажности 0%.
Для примеров I6-I8 измерены два значения проницаемости для углекислого газа и указаны оба результата. Для примеров I3-I5 указаны измеренные значения для аналогичных пленок.

жжж - средняя для 4 упаковок. Коробка с 4-упаковками была утеряна во время испытаний. Средняя для 26 дней составила для этих упаковок I,9.

+ - проницаемость для водяных паров в граммах на кв. метр за 24 часа при 100°F (37,8°C) при нормальном давлении (около I атм) по суммарной толщине пленки.

++ - средняя для 4.

RU 2133702 C1

RU 2133702 C1

Таблица 6

№ при- мера	Содер- жание этиле- на в EVOH, %	Средняя толщина милей (мкм)	Проч- ность на рас- тяжение x1000 фунт/ кв. дюйм при комнат- ной тем- пера- туре (кПа)	Прони- цае- мость для кисло- рода при комнат- ной темпе- рату- ре +	Мато- вость %	Гля- нец под уг- лом 45°	Усад- ка при 90°C %	Усад- ка при 80°C %
19	48	1.63 (41.4)	8.4/7.8	93 (60)	1.0	91	40/49	25/38*
20	44	2.57 (65.3)	10.7/8.7	28 (69)	6.3	71	20/37	11/26
21	38	2.52 (64.0)	10.1/8.8	8 (71)	6.3	71	27/38	17/26

* Проницаемость для кислорода выражена для испытываемой пленки в куб.см/кв. м за 24 часа при I атмосфере и относительной влажности 0%. Ниже показателя проницаемости в скобках приведена толщина пленки в микронах

* Измерено при температуре 85°C

RU 2133702 C1

2133702 C1 RU

Таблица 7

№ при- мера	Срединный слой	Проницае- мость для углекислого газа при 5 °С и отно- сительной влажности 0% +	Проницае- мость для кислорода при 5 °С и относитель- ной влаж- ности 0% +	Проницае- мость для кислорода при комн. температуре и относи- тельной влажности 0% +
22	PVDC	331-342	48 (58)	450 (57)
23	EVQH 100%	48-53	7(58)	34(64)
24	EVQH: нейлон 6/66 80:20%	56-80	10(58)	39(61)
25	EVQH : нейлон 6/66 60:40%	131-158	14(64)	64(61)
26	EVQH : нейлон 6/66 30:70%	105-268	28/58/	171(56)
27	EVQH : нейлон II 80:20%	н.св.	н.св.	64(58)

RU 2133702 C1

RU 2133702 C1

Продолжение табл. 7

П при- мера	Усадка при 90°С % МД/ТД	Усадка при 80°С, % МД/ТД	Матовость %	Глянec под уг- лом 45°
22	36/52	16/30	17,0	56
23	30/44	12/27	5,2	56
24	31/42	12/25	5,6	76
25	32/43	14/23	5,2	78
26	29/38	12/21	5,6	77
27	44/53	н.св.	3Б8	82

+ Коэффициент проницаемости для углекислого газа и коэф-
фициент проницаемости для кислорода выражены для испы-
ной пленки в. м за 24 часа при I атмосфере. Для проница-
емости для кислорода в скобках приведена толщина пленки
в микронах.

RU 2133702 C1

RU 2133702 C1

```
*****
cstrawbridge
*****
10.1.15.84
*****
Real Name: Christin Strawbridge
Pages: 39
Cost: 0.00
Balance: N/A
Date: February 10, 2009 - 09:50
Document: RU2133702C1[1].pdf
Printer: COPY8SW_Q
*****
```